АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 3 МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

НАПРАВИТЬ ВСЕ УСИЛИЯ СОВЕТСКИХ ФИЗИКО-ХИМИКОВ НА СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ КОММУНИЗМА

Наша страна вступила в новый исторический период развернутого строительства коммунистического общества. Осуществление семилетнего плана развития народного хозяйства СССР на 1959—65 гг., контрольные цифры которого утверждены 5 февраля внеочередным XXI съездом КПСС, явится решающим этапом в создании материально-технической базы коммунизма.

Огромная роль в семилетнем плане отводится химической промышленности. Вложения в капитальное строительство химической промышленности, предусмотренные семилетним планом, достигают 100—105 млрд. рублей и в пять раз превышают вложения в химическую промышленность за предыдущие семь лет. Общий объем производства химической промышленности увеличится в 3 раза. Особенно ускоренное развитие получают производства искусственного и синтетического волокна (в 4 раза), пластических масс и синтетических смол (более, чем в 7 раз) и минеральных удобрений (примерно в 3 раза). Химическая промышленность станет важнейшим источником сырья для производства товаров народного потребления.

Семилетний план основывается на глубоких качественных изменениях во всех отраслях народного хозяйства, основанных на быстром техническом прогрессе. Особенно разительным будет этот прогресс для химической промышленности. Существенно изменится ее сырьевая база. Будут широко использованы попутные газы нефтедобычи и природные газы как сырье для промышленности синтетических материалов и азотных удобрений. Будет проводиться далеко идущая автоматизация, использованы высокие давления, новые эффективные катализаторы.

Важнейшей задачей советских химиков является дальнейшее расширение теоретических исследований, способствующих разработке новых усовершенствованных технологических процессов и созданию синтетических материалов с разнообразными свойствами, удовлетворяющими запросы современной технологии. При этом необходимо выбирать наиболее экономичные, наиболее совершенные пути и условия синтеза, заменять многоступенчатые методы одноступенчатыми, обеспечивать высокую производительность труда.

Условия химического равновесия, физико-химия полупроводников, кинетика каталитических реакций синтеза многочисленных продуктов и особенно мономеров, кинетика полимеризации и поликонденсации, связь между условиями протекания полимеризации и свойствами полимерных продуктов, проблемы теоретической и прикладной электрохимии, разра-

ботка проблемы подбора катализаторов, биокатализ, радиационная химия, проблемы структуры молекул — вот основные задачи, над развитием которых успешно работают советские физико-химики. Эта работа должна расширяться и углубляться.

Очень важно развивать и совершенствовать планирование и координацию научных исследований многих институтов и лабораторий для быстрого и квалифицированного решения основных, важнейших задач, которые встают перед бурно развивающейся советской промышленностью.

Для этого следует тщательно продумать, быстро ввести в действие и неустанно совершенствовать систему координационных комитетов по всем важным проблемам химии и химической технологии, задачей которых были бы не только координация и планирование научных и научно-технических исследований в данной области, но и постоянная работа по быстрейшему внедрению достижений науки в народное хозяйство, по выявлению новых крупных проблем и частных задач, возникающих перед народным хозяйством и по размещению работ, вызываемых этими проблемами.

Необходимо найти пути для интенсификации самого научного труда, поднятия его производительности на уровень, соответствующий эпохе строительства коммунизма.

Здесь идет речь, между прочим, о тщательно планируемом форсированном развитии промышленности химических реактивов и лабораторных приборов и оборудования.

Советские физико-химики примут достойное участие в неутомимом созидательном труде советского народа, организуемом и направляемом Коммунистической партией Советского Союза на построение основ коммунистического общества.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

К ВОПРОСУ О КРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ПЕРЕХОДАХ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

В. Ю. Урбах

Многочисленные экспериментальные исследования последних десятилетий, касающиеся критических явлений, открыли большое число фактов, не укладывающихся в классическую теорию критического состояния. Это вызвало появление ряда теоретических работ, в которых предлагается модифицировать теорию в тех или иных направлениях. Особенно плодотворными представляются идеи В. К. Семенченко [1—3], главным образом, в следующих пунктах: 1) критическое состояние является состоянием устойчивой дисперсности (микрогетерогенности), 2) указанная дисперсность носит флуктуационный характер, 3) развитие флуктуаций в критической точке связано с исчезновением поверхностного натяжения между жидкостью и ее паром в этой точке. Эти идеи не получили в работах В. К. Семенченко математического оформления*; как указывается в [2], «математическая формулировка всех этих представлений довольно затруднительна, однако не невозможна».

Одной из целей настоящей работы является попытка сделать это при помощи теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля [4, 5], преимущество которой в данном случае перед аналогичными теориями Броди [6], Банда [7] и Г. М. Бартенева [8] состоит в явном учете поверхностного натяжения, играющего здесь, как уже указывалось, первостепенную роль.

Основная мысль этой теории состоит в том, что вблизи точек перехода из одной фазы в другую флуктуации противоположных знаков неравноправны: в то время как одна не меняет состояния тела, вторая ведет к переходу части вещества в другую фазу; поэтому они при усреднении не погашаются, и среднее значение термодинамического потенциала оказывается несколько измененным. В результате получается, что в устойчивой при данных условиях фазе A имеются зародыши второй фазы B, образующие устойчивую «популяцию», характеризуемую неизменностью их общего числа и распределения по размерам.

Образование зародышей приводит к аномальному изменению объема и теплосодержания, а также коэффициента расширения и теплоемкости системы; в частности, для объема и теплоемкости аномальные добавки в первом приближении даются выражениями

$$\Delta V = (V_B - V_A)_{T_0} \int\limits_{g_0}^{g_{\text{макс}}} g e^{-\beta g - \mu g^{2/3}}\, dg, \tag{1}$$

$$\Delta C = \frac{\Lambda^2}{RT_0^2} \int\limits_{g_0}^{g_{\text{макс}}} g^2 e^{-\beta g - \mu g^{2/3}}\, dg, \tag{2}$$

* В этих работах устанавливается связь между флуктуациями энергии, давления и т. д. с аномалиями теплоемкости, изотермической сжимаемости и термических коэффициентов.

где $\beta = \frac{\Lambda}{RT_0^2}(T - T_0)$, T_0 и Λ — температура и теплота перехода, g_0 — наименьшее число молекул, при котором понятие зародыша сохраняет физический смысл; μ характеризует поверхностное натяжение.

Вдоль кривой равновесия жидкой и газообразной фаз $\beta = 0$, так что

$$(\Delta V)_{T_\theta} = (V_B - V_A)_{T_\theta} \int_{g_\theta}^{g_{\text{макс}}} g e^{-\mu g^{2/3}} dg, \qquad (3)$$

При повышении температуры, как известно, поверхностное натяжение убывает, обращаясь при некоторой температуре Θ в нуль. Поэтому при увеличении температуры перехода величина $(\Delta V)_{T_\theta}$ будет расти и достигнет максимального значения при температуре Θ. Так как это имеет место в обеих фазах, то величина наблюдаемого изменения объема при переходе $\delta V'$ (а также теплового эффекта перехода $\delta Q'$) будет уменьшаться и при $T = \Theta$ приблизится к нулю. Поскольку интеграл в (3) дает число молекул, входящих в состав зародышей, то при $T_0 = \Theta$ диспергирование вещества, очевидно, также станет максимальным.

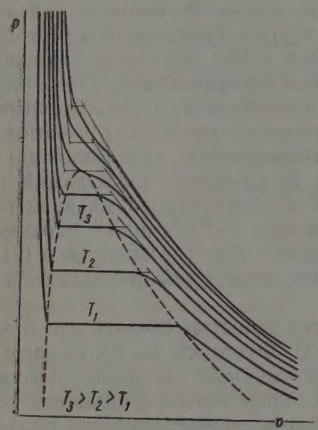


Рис. 1. p, v-диаграмма системы жидкость — газ. Тонкие горизонтальные линии — переходы в закритической области

Следовательно, при температуре Θ, а также при более высоких температурах, переход от газа к жидкости и обратно будет происходить без теплового и объемного эффектов, но с чрезвычайным диспергированием вещества; при этом мениск будет конечно, отсутствовать. Иными словами будут иметь место типичные критические явления.

Это можно иллюстрировать при помощи известной диаграммы Эндрюса * (рис. 1). Пока температура кипения далека от критической температуры, к моменту выделения в системе макроскопической жидкой фазы в газе уже имеются зародыши жидкости, но их еще мало; с другой стороны в образовавшейся жидкой фазе остаются зародыши газа, но их также мало; следовательно, переход от газа к жидкости происходит главным образом в условиях равновесного сосуществования двух фаз путем перемещения границы раздела между фазами, гетерофазные же флуктуации лишь немного сглаживают переход. Если теперь заставить переход протекать при более высокой температуре, то поверхностное натяжение окажется уменьшенным, что облегчит образование метастабильных зародышей, поэтому они начнут возникать раньше, и к моменту выделения второй фазы их будет больше. Если же повысить температуру перехода настолько, что поверхностное натяжение совсем исчезнет, то условия образования зародышей будут особенно благоприятными, и переход окажется полностью сглаженным. Это будет иметь место при температуре, равной или превышающей критическую. Тем не менее и в закритической области диаграмма состояния вещества состоит из двух различных частей, разделенных вполне определенной кривой, являющейся продолжением линии равновесия жидкость — пар. Эту кривую, на существование которой указывал

* Система изотерм взята как наиболее знакомая; строго говоря, следовало бы взять для иллюстрации систему изобар.

Я. И. Френкель ([5], стр. 192), можно отождествить с введенной В. К. Семененко [3] кривой ложных критических точек. Критическая точка разбивает всю кривую на две части, различающиеся характером перехода вещества из одного состояния в другое — либо путем выделения нового агрегатного состояния в виде макроскопической фазы, либо путем выделения его в мелкодисперсном виде.

Правильность изложенных представлений подтверждается результатами большого числа экспериментальных исследований. Прежде всего, имеются работы, из которых вытекает реальность граничной кривой между областями жидкого и газообразного состояний в закритическом пространстве. Сюда относятся, в первую очередь, спектроскопические и рентгенографические исследования, дающие, в отличие от измерений плотности, сжимаемости, скорости звука и т. д., не интегральные свойства вещества, а его структуру.

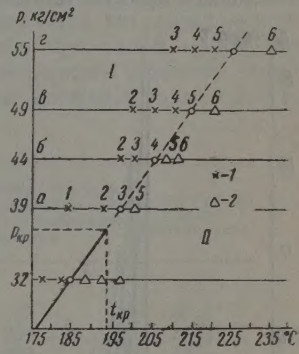


Рис. 2. Докритическая и закритическая части p, T-диаграммы системы жидкость — газ для эфира: *1* — изображающие точки кривых рис. 3 с максимумом (область жидкости *I*); *2* — изображающие точки кривых без максимума (область газа *II*)

Шпенглер [9] изучал рассеяние рентгеновых лучей в эфире, а Бенц и Стюарт [10] — в изопентане. Известно, что кривая распределения интенсивности рассеянных лучей по углам в случае газа монотонна, а в случае жидкости на ней имеется максимум, отражающий наличие «ближнего порядка». Шпенглер получил системы таких кривых для ряда давлений, значительно превышающих критическое. На рис. 2 нанесены точки, изображающие давления и температуры, для которых были получены кривые рассеяния, а на рис. 3 — сами эти кривые. Мы видим, что чем больше давление, тем выше температура, при которой еще проявляются свойства жидкости. Кривые, соответствующие крестикам на рис. 2, показывают, что в области *I* вещество является безусловно жидким. Если наметить линию, разделяющую области *I* и *II*, то получится продолжение кривой равновесия за критическую точку.

Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин [11] исследовали спектр рассеянного света вблизи критической точки для воды и метилового спирта, причем

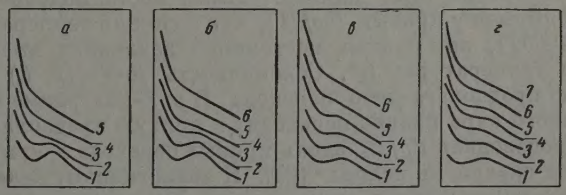


Рис. 3. Кривые распределения по углам интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в эфире. Значения p и T для этих кривых приведены на рис. 2 (под соответствующими номерами)

оказалось, что характерная для жидкости полоса в спектре, постепенно сужающаяся по мере увеличения температуры, при переходе через критическую область продолжает сужаться, но не исчезает. На определенной стадии наряду с полосой появляется характерная для газа резкая линия,

причем в случае метилового спирта было отмечено, что эта линия появляется еще в явно жидкой фазе, выступая наряду с полосой. Отсюда опять-таки следует, что, с одной стороны, в фазе, являющейся вообще жидкой, часть вещества находится в газообразном состоянии, а с другой стороны, при $T > T_{кр}$ вещество может находиться в жидком состоянии.

Вполне аналогичный результат получил Уэст [12], изучавший инфракрасный спектр хлористого водорода в широкой области температур и давлений.

Ряду авторов [13—15] удалось, применяя достаточно высокие давления, проследить кривую плавления некоторых веществ до температур, намного превышающих соответствующие критические температуры. Однако при критической температуре никогда не наблюдалось никаких особенностей — разрывов, нарушений монотонности и т. д. — в каких-либо свойствах: теплоемкости, теплоте перехода и пр., т. е. ничего, что указывало бы на замену плавления возгонкой при переходе от области $T < T_{кр}$ к области $T > T_{кр}$ [16].

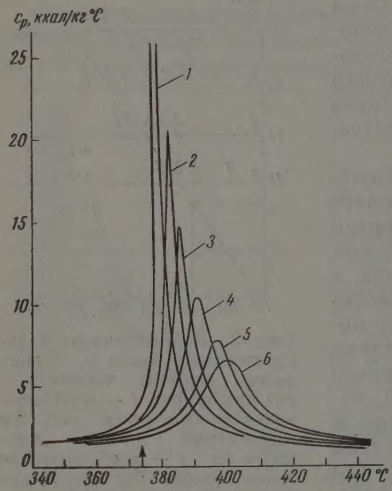


Рис. 4. Зависимость C_p воды от температуры в закритической области ($p_{кр}$ = =217,7 *кг/см*²): *1* — 240, *2* — 250, *3* — =260, *4* — 275, *5* — 290, *6* — 300 *кг/см*²

Гавличек и Мисковский [17] изучили температурный ход теплоемкости C_p водяного пара для ряда закритических ($p_{кр} \approx 218$ *атм*) изобар: 225, 240, 250, 300, 350, 400 *атм* и обнаружили довольно резкие максимумы. В последнее время эти измерения были повторены Д. Л. Тимротом [18] для p = =240, 250, 260, 275, 290, 300 *атм* (рис. 4) и А. Е. Шейндлиным [19] для p = 300, 350, 400, 450, 500 *атм*; аналогичные результаты получила Т. Н. Андрианова [20] для 96%-ного этилового спирта. Для водяного пара в исследованном интервале давлений имеются надежные экспериментальные данные по удельным объемам водяного пара В. А. Кириллина и Л. И. Румянцева [21] и при давлении 300 *атм* — Д. Л. Тимрота [18]. Производные $(\partial v/\partial T)_p$ определялись путем графо-аналитической обработки этих данных. "Имеет место, подобно кривым C_p, наличие максимумов у кривых $(\partial v/\partial T)_p$ как функций температуры. Максимумы C_p и $(\partial v/\partial T)_p$ при данных постоянных давлениях имеют место при совпадающих температурах t_s*. Совокупность точек (p, t_s) представляет собой кривую предполагаемого перехода. В p, T-диаграмме обычная кривая насыщенного пара плавно переходит в кривую предполагаемого перехода, т. е. производная dp/dt_s вдоль кривых перехода в критической точке не имеет ни скачка, ни излома" [23]. К аналогичному заключению приводят результаты измерения сжимаемости аммиака в закритической области, которые выполнили Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетьянц [24].

Таким образом, можно считать установленным, что кривая раздела между областями существования жидкого и газообразного состояний на p, T-диаграмме не оканчивается в критической точке, а продолжается безгранично. Что касается положения критической точки на этой кривой, то оно целиком определяется температурным ходом поверхностного натя-

* Вопреки утверждению А. М. Розена [22].

жения *. Отсюда следует, что критическое состояние можно получить при любой температуре, если добиться каким-нибудь образом исчезновения поверхностного натяжения; и наоборот, критические явления не будут наблюдаться ни при критической, ни при более высоких температурах, если удастся добиться того, чтобы при этой температуре не исчезало поверхностное натяжение. Это действительно наблюдали Н. И. Хитаров, Л. А. Иванов и Л. Е. Ротман [26]; они нашли, что если растворить в воде небольшие количества некоторых веществ, то критические явления наступают при гораздо более высокой температуре, чем у чистой воды. Данные для четырех веществ приведены в таблице. Не может быть сомнения, что это повышение критической температуры является результатом изменения именно поверхностных свойств воды, ибо при такой малой концентрации раствора, когда одна молекула растворенного вещества приходится на несколько сот молекул воды, объемные свойства воды меняются незначительно.

Растворенное вещество	Концентрация в *моль/л*	$T_{кр}$ в °C	Число молекул воды, на которое приходится одна молекула растворенного вещества	Сдвиг критической температуры
NaOH	0,22	442,3	250	68,3°
H_2MoO_4	0,06	404,5	930	30,5°
$Al(OH)_3$	0,10	397,0	560	23°
$Fe(OH)_3$	0,25	392,5	220	18,5°

Примечание. Критическая температура чистой воды 374°C.

Особая, решающая роль поверхностного натяжения подтверждается также многочисленными и подробными работами П. А. Ребиндера и его сотрудников [27] и исследованиями В. К. Семенченко и Е. А. Давидовской [28], показавших, что и в жидкой бинарной системе можно смещать критическую точку путем добавления в эту систему поверхностно-активных веществ.

Как уже указывалось (рис. 1), из-за наличия гетерофазных флуктуаций обычно определяемые экспериментально разности теплосодержания и объема двух фаз (величины $\delta Q'$ и $\delta V'$) отличаются от соответствующих разностей для двух состояний (величин δQ и δV), т. е. от тех значений этих разностей, которые они имели бы при отсутствии флуктуаций (если бы переход происходил совершенно резко). Как следует из (3) — аналогично имеем для δQ — это отличие все возрастает по мере приближения к критической точке, а в самой критической точке величины $\delta Q'$ и $\delta V'$ практически сходят на нет, причем такое положение остается и при всех $T_0 > T_{кр}$. Однако значения δQ и δV для двух состояний не только в самой критической точке, но и за нею остаются отличными от нуля (пунктирная линия на рис. 5). Они могут быть практически вычислены по кривым теплоемкости (или теплосодержания) и объемного расширения графическим интегрированием. Эти величины, очевидно, будут удовлетворять обычному уравнению Клапейрона — Клаузиуса, как и для переходов в до-

* Поскольку при малых значениях поверхностного натяжения система становится сильно диспергированной, то видимый мениск исчезает при температуре, несколько меньшей, чем температура полного исчезновения поверхностного натяжения. Это подтверждается наблюдениями Винклера и Мааса [25], которые измеряли поверхностное натяжение на границе жидкость — газ у метилового эфира и пропилена при температурах, близких (ниже на ~1,5°) к температуре исчезновения видимого мениска; они нашли, что экстраполяция кривой поверхностного натяжения (как функции температуры) дает для поверхностного натяжения при температуре исчезновения видимого мениска отличное от нуля значение.

критической области ([5], стр. 193). Вывод А. Е. Шейндлина [23] о том, что для закритических переходов выполняется уравнение Эренфеста, кажется нам основанным на недоразумении. Автор сам отмечает, что теплоемкость и $(\partial v/\partial T)_p$ не имеют разрывов (т. е. скачков, величины которых должны входить в уравнение Эренфеста); имеет место лишь непрерывное аномальное изменение этих свойств. Коль скоро принимается, что аномалии в калориметрических и объемных свойствах имеют общее (флуктуационное) происхождение, то следует полагать, что ширина области аномалии в обоих случаях одинакова; но тогда площади, ограничиваемые кривыми C_p и $(\partial v/\partial T)_p$, можно считать пропорциональными высотам максимумов ΔC_p и $\Delta(\partial v/\partial T)_p$, так что наличие правильного соотношения между этими максимумами свидетельствует лишь о наличии правильного соотношения между соответствующими площадями, т. е. между величинами теплового и объемного эффектов перехода, что и требуется уравнением Клапейрона — Клаузиуса. По нашему мнению, это относится и к подобным расчетам В. Л. Гинзбурга [29] и Мерца [30] для сегнетоэлектриков. Этот вопрос разобран нами подробнее в другом месте [31].

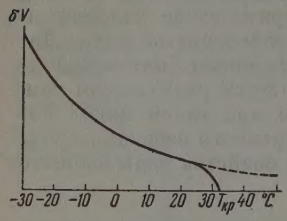


Рис. 5. Зависимость теплоты парообразования CO_2 от температуры

Для аномалии теплоемкости вдоль кривой, разделяющей области жидкого и газообразного состояний (когда $\beta = 0$), получается

$$(\Delta C)_{T_0} = \frac{\Lambda^2}{RT_0^2} \int\limits_{g_0}^{g_{макс}} g^2 e^{-\mu g^2/2} dg. \tag{4}$$

Интеграл в этом выражении при $T_0 \to T_{кр}$ быстро возрастает (поскольку $\mu \to 0$) и при $T_0 = T_{кр}$ принимает свое максимальное значение $I_{макс}$. Поэтому и $(\Delta C)_{T_0}$ при $T_0 \to T_{кр}$ резко растет и при $T_0 = T_{кр}$ принимает свое наибольшее значение

$$(\Delta C)_{T_{кр}} = \frac{I_{макс}}{R}\left(\frac{\Lambda}{T_0}\right)^2. \tag{5}$$

Так как при дальнейшем увеличении T_0 величина $\Lambda \equiv \delta Q$ одновременно уменьшается (рис. 5), а $I_{макс}$ остается постоянным, то $(\Delta C)_{T_0}$ опять начинает убывать, хотя и не очень быстро.

С другой стороны, из (2) видно, что при повышении температуры перехода T_0 ширина области аномалии увеличивается. Действительно, так как при росте T_0 величины Λ и μ убывают, то при фиксированном $T - T_0 \neq 0$ величина ΔC растет; это значит, что область $T - T_0$, где ΔC имеет заметное значение, расширяется, причем это имеет место как до критической точки, так и за нею.

Указанные выводы находятся в согласии с экспериментальными данными (рис. 4). Для двойных систем частично смешивающихся жидкостей были получены аналогичные экспериментальные результаты [32—35]; хотя такие системы и отличаются во многих отношениях от систем жидкость — пар, но в смысле флуктуационного механизма критических явлений они обнаруживают большое сходство, как это было недавно дополнительно проанализировано Б. А. Смирновым и А. А. Предводителевым [36].

Выводы

1. При помощи теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля показано, что при той температуре, при которой исчезает поверхностное натяжение между жидкостью и ее паром, флуктуации получают макси-

мальное развитие, и тогда переход от газа к жидкости и обратно происходит без выделения или поглощения теплоты и без изменения объема, т. е. наблюдаются типичные критические явления.

2. Отсюда следует, что можно отказаться от представления, будто при критической температуре жидкость и газ становятся тождественными, и считать, что и в закритической области диаграмма состояния вещества состоит из двух различных частей, разделенных вполне определенной кривой. Реальность этой кривой в закритической области подтверждается анализом результатов оптических и рентгенографических исследований.

3. Критическая точка разбивает граничную кривую на две части, различающиеся только характером перехода вещества из одного состояния в другое — либо путем выделения нового агрегатного состояния в виде макроскопической фазы, либо путем выделения его в мелкодисперсном виде. Меняя межфазное поверхностное натяжение (например, при помощи поверхностно-активных веществ), можно смещать критическую точку вдоль граничной кривой; это подтверждается опытом.

4. Вытекающая из теории формула для температурного хода теплоемкости при критическом и сверхкритических давлениях правильно описывает имеющиеся экспериментальные данные.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947; Вестн. Моск. ун-та, № 11, 103, 1948.
2. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 19, 26, 1949.
3. В. К. Семенченко, Докл. АН СССР, 92, 625, 1953; 99, 1045, 1954.
4. Я. И. Френкель, Ж. экспер. и теор. физики, 9, 952, 1939; Кинетическая теория жидкостей, 1945, гл. VII, §§ 2, 3; J. Chem. Phys., 7, 538, 1939.
5. Я. И. Френкель, Статистическая физика, 1948.
6. E. Brody, Phys. Z., 23, 197, 1922.
7. W. Band, J. Chem. Phys., 7, 324, 1939.
8. Г. М. Бартенев, Ж. физ. химии, 22, 587, 1948; Ж. экспер. и теор. физики, 20, 218, 1950.
9. R. D. Spengler, Phys. Rev., 46, 698, 1934.
10. C. A. Benz, G. W. Stewart. Phys. Rev., 46, 703, 1934.
11. Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолин, Докл. АН СССР, 16, 399, 1937; С. А. Ухолин, Докл. АН СССР, 16, 403, 1937; Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, Сер. физ., № 3, 373, 1938.
12. W. West, J. Chem. Phys., 7, 795, 1939.
13. F. Simon, N. Ruhemann, W. Edwards, Z. phys. Chem., 6, 62, 331, 1930.
14. P. Bridgman, Phys. Rev., 46, 930, 1934.
15. F. Simon, Proc. Amer. Acad. Arts. and Sci., 82, 319, 1954.
16. F. G. Smith, Econ. Geol., 48, 14, 1953.
17. J. Havlicek, L. Miskowsky, Helv. phys. acta, 2, 161, 1936.
18. Д. Л. Тимрот, ВТИ, Таблицы термодинамич. свойств воды и водяного пара, Госэнергоиздат, 1952.
19. А. Е. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 1, 11, 1954.
20. Т. Н. Андрианова, Ж. техн. физики, 23, 1014, 1953.
21. В. А. Кириллин, Л. Н. Румянцев, Электр. станции, № 12, 1950; № 11, 1951.
22. А. М. Розен, Докл. АН СССР, 99, 133, 1954.
23. А. Е. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 3, 26, 1954.
24. Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 17, 172, 1943.
25. C. Winkler, O. Maass, Canad. J. Res., 9, 65, 1935.
26. Н. И. Хитаров, Л. А. Иванов, Л. Е. Ротман, Сов. геология, 9 98, 1939.
27. П. А. Ребиндер, Изв. VI Менделеевск. съезда по химии, Казань, 1928.
28. В. К. Семенченко, Е. А. Давидовская, Ж. общ. химии, 4, 632, 1934.
29. В. Л. Гинзбург, Ж. экспер. и теор. физики, 15, 739, 1945; Успехи физ. наук, 38, 490, 1949.

30. W. J. Merz, Phys. Rev., 78, 52, 1950.
31. В. Ю. Урбах, Ж. физ. химии, 31, 2373, 1957.
32. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Ж. физ. химии, 25, 362, 1951; Докл. АН СССР, 85, 1325, 1952.
33. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 29, 174, 1955.
34. К. Г. Хомяков, Е. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Ж. физ. химии, 25, 1470, 1951.
35. Jura, Fraga, Maki, Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19, 1953.
36. Б. А. Смирнов и А. А. Предводителев, Ж. физ. химии, 28, 1581, 1954.

ON THE CRITICAL STATE IN LIQUID — GAS TRANSITIONS

V. Yu. Urbakh (Moscow)

Summary

Critical phenomena in the system liquid — gas are treated as the result of the disappearance (at a certain temperature) of the surface tension between the liquid and its vapor, leading to such intensive development of fluctuations between the phases that macroscopically they become indistinguishable and mix into one phase.

However, the difference between liquid and gas, as molecular states, is preserved also at supercritical temperatures, which is confirmed by optical and X-ray data.

The position of the critical point dividing the boundary curve between liquid and gas into two parts (which are differentiated only by the character of the transition of a substance from one state to another, either by the separating out of a new aggregate state as a macroscopic phase or by its separating out in a finely disperse form) may be arbitrarily shifted in any direction by the addition of surface active substances changing the interfacial tension.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

ВЛИЯНИЕ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА НА КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТРИЭТИЛАМИН—ВОДА

Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко

Как указывалось в предыдущих работах [1—3], критические явления расслаивания в системах триэтиламин — вода и нитробензол — гексан проявлялись в аномальном возрастании вязкости с приближением к температурам расслаивания со стороны гомогенного состояния.

Аномальное возрастание вязкости сопровождалось критической опалесценцией и наблюдалось в целой области концентрации смесей, примыкающих к критической. Эта же область концентраций характеризовалась гистерезисом, т. е. несовпадением первичной и повторной кривых вязкости после того, как был проведен полный цикл исследований от гомогенного состояния через опалесцентное (названное микрогетерогенным) до дисперсного с молочным помутнением. Величина температурного градиента между наинизшей (или соответственно наивысшей) температурой в гомогенном состоянии смеси и температурой расслаивания не превышала 12° С, и мы постоянно имели дело с критической и предкритической областями температур так же, как и с предкритической и критической областями концентраций. Каково влияние малых примесей на все эти явления?

На чрезвычайную чувствительность критических явлений к следам примесей указывали многие исследователи [4—8]. Фридлендер [5] и Ротмунд [6] изучили влияние малых количеств примесей на вязкость жидкостей в критическом состоянии, но обнаружили лишь, как Шрейнмакерс [7], В. Ф. Тимофеев и К. М. Стахорский [8] и другие, смещение температур помутнения двойных жидкостей с ограниченной растворимостью. Мы изучили влияние малых добавок изоамилового спирта, сульфата натрия и нонилового спирта на критические явления, определяемые по изменению температурной зависимости вязкости в системе триэтиламин — вода. Выбор добавок был сделан на основании работы В. К. Семенченко и Е. А. Давидовской [9], где показано, что в системе никотин — вода жирные кислоты, являясь поверхностно-активными, уменьшают, а поверхностно-инактивные электролиты увеличивают область гетерогенности в двойных жидких системах с ограниченной растворимостью, т. е. действуют противоположно друг другу.

Поскольку в наших исследованиях жирные кислоты не могли быть использованы, так как они реагируют с триэтиламином, мы и остановились на жирных спиртах.

В настоящей работе исследовано влияние малых добавок изоамилового спирта на аномальное возрастание вязкости в смесях триэтиламина с водой.

Экспериментальная часть

Систематические исследования влияния третьих компонентов на вязкость смесей триэтиламина с водой из критической и предкритической областей концентраций проводились с триэтиламином, использованным в ранней работе [3].

Крайняя чувствительность всех критических явлений к малым изменениям концентраций заставляет выбрать один из двух путей: либо

Таблица 1

Зависимость вязкости системы триэтиламин — вода с добавками изоамилового спирта от температуры

(c — молярная концентрация триэтиламина, c_1 — молярная концентрация изоамилового спирта, вязкость η в сантипуазах)

$c = 5{,}92$; $c_1 = 0$				$c = 5{,}91$; $c_1 = 0{,}077$		$c = 5{,}89$; $c = 0{,}475$		$c = 5{,}87$; $c_1 = 0{,}83$		$c = 5{,}85$; $c_1 = 1{,}2$		$c = 5{,}83$; $c_1 = 1{,}57$		$c = 5{,}80$; $c_1 = 1{,}93$		$c = 5{,}78$; $c_1 = 2{,}3$	
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
13,7	3,969	13,5	3,970	13,5	3,887												
15,4	3,676	14,5	3,790	15,2	3,610	14,0	3,889	13,45	4,124	12,0	4,531	12,15	4,729	10,4	5,208	9,8	5,609
16,5	3,515	15,5	3,633	16,5	3,421	15,5	3,696	14,5	3,971	13,4	4,317	12,95	4,669	11,35	5,084	10,47	5,558
17,73	3,412	16,5	3,484	17,25	3,344	16,3	3,606	15,3	3,932	14,48	4,368	13,10	4,705	11,82	5,108	10,82	5,688
17,85	3,419	17,1	3,428	17,7	3,338	16,8	3,655	15,63	3,959	14,52	4,430	13,20	4,727	11,96	5,147	10,91	5,751
17,9	3,399	17,6	3,373	17,9	3,372	16,92	3,768	15,75	4,021	14,55	4,442	13,30	4,779	12,09	5,204	10,95	5,877
17,95	3,426	17,85	3,356	17,95	3,403	16,93	3,760	15,8	4,099	14,56	4,509	13,33	4,869	12,13	5,366	10,97	5,984
18,0	3,430	18,02	3,391	17,97	3,423	16,9	3,705	15,82	4,111	14,57	4,493	13,36	4,999	12,16	5,469	10,98	6,047
18,05	3,438	18,10	3,402	17,98	3,443	16,94	3,729	15,84	3,977	14,58	4,473	13,37	5,015	12,19	5,149	11,0	5,711
18,10	3,461	18,15	3,433	18,01	3,423	16,96	3,670	13,35	4,124	14,60	4,375	13,40	4,822	12,12	4,988	11,01	5,621
18,13	3,500	18,17	3,457	18,02	3,372	16,97	3,588	14,0	4,023	14,61	4,300	—	4,672				
18,17	3,555	18,18	3,457														
		18,20	3,410														
18,15	3,539					14,0	3,897	14,9	3,918	12,7	4,414	12,0	4,729				
18,16	3,533	13,7	3,851														
18,18	3,531	15,3	3,598			15,3	3,712	14,55	3,931	14,05	4,259	12,65	4,662	12,07	5,252	10,88	5,719
18,19	3,422	16,78	3,396														
18,20	3,355	17,45	3,315			16,55	3,602	15,78	4,060	14,40	4,321	12,85	4,665	11,55	5,076	10,64	5,566
		17,85	3,302			16,75	3,614	15,80	4,111	14,56	4,532	13,05	4,669	10,85	5,142	10,25	5,569
		18,03	3,328			16,84	3,659	15,82	4,080	14,54	4,498	13,15	4,701				
		18,18	3,386			16,91	3,730	15,83	3,911	—	—	13,33	4,869				
		18,20	3,430			16,92	3,749	—	—	—	—	13,36	4,948				
		18,21	3,398			16,95	3,698										

Таблица 1 (*продолжение*)

$c = 7{,}72$; $c_1 = 0$		$c_1 = 0$		$c_1 = 0{,}052$		$c = 0{,}103$;		$c_1 = 0{,}181$		$c_1 = 0{,}352$		$c_1 = 0{,}602$			
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
				12,15	4,590	13,00	4,375	12,1	4,594	13,8	4,263				
13,10	4,551	13,15	4,462	13,60	4,280	14,60	4,056	13,5	4,288	14,95	4,039	13,1	4,432	13,2	4,424
14,40	4,257	14,50	4,191	14,40	4,117	16,30	3,806	15,2	3,981	15,90	3,907	14,0	4,278	14,45	4,172
15,85	3,996	15,9	3,943	16,10	3,822	16,70	3,757	16,8	3,775	16,45	3,863	15,3	4,023	15,57	4,028
16,75	3,857	16,9	3,803	17,05	3,721	17,15	3,725	17,15	3,778	16,70	3,861	15,78	4,031	15,85	4,015
17,15	3,801	16,94	3,783	17,37	3,704	17,45	3,742	17,3	3,846	16,96	3,909	16,0	4,041	16,26	4,082
17,40	3,773	17,0	3,771	17,65	3,752	17,65	3,809	17,5	3,921	16,99	3,947	16,3	4,094	16,43	4,219
17,55	3,759	17,23	3,747	17,80	3,988	17,74	3,958	17,55	4,132	17,11	4,008	16,45	4,223	16,47	4,418
17,85	3,826	17,4	3,738	17,85	4,030	17,75	4,042	17,57	4,208	17,15	4,111	16,47	4,345	16,48	4,533
18,05	4,143	17,5	3,741	17,90	4,128	17,76	4,187			17,17	4,165	16,50	4,365	16,50	4,207
18,02	3,956	17,7	3,755	17,91	3,830			17,56	4,143	17,20	4,295	16,52	4,472	16,51	3,920
		17,92	3,861			17,77	4,130	17,58	4,181	17,22	4,000		4,495		
18,04	4,055	17,97	3,960			17,79	3,748	17,60	3,799		3,785				
18,05	4,143	18,0	4,235												
18,07	4,292	18,02	4,044												
18,08	4,089														
	4,051														
13,2	4,467	13,2	4,435												
14,5	4,215	14,55	4,156												
15,8	3,960	15,98	3,900												
16,8	3,809	17,0	3,764												
17,3	3,789	17,55	3,730												
17,8	3,827	17,80	3,761												
		17,92	3,906												
18,04	3,990	18,00	4,128												
		17,97	4,024												
		18,00	4,097												

Таблица 1 (*продолжение*)

$c = 8{,}527$; $c_1 = 0$				$c_1 = 0{,}040$		$c_1 = 0{,}080$		$c_1 = 0{,}157$		$c_1 = 0{,}313$		$c_1 = 0{,}546$		$c_1 = 0{,}931$		$c_1 = 1{,}085$		$c_1 = 1{,}470$	
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
				13,2	4,729	13,1	4,729	13,10	4,697	13,2	4,685	13,10	4,770	13,10	4,862	13,5	4,860	13,1	5,062
13,5	4,715	13,5	4,701	14,1	4,516	14,8	4,313	14,75	4,337	14,8	4,355	14,45	4,472	14,5	4,622	14,8	4,681	13,8	4,963
14,7	4,444	14,75	4,392	15,2	4,273	16,0	4,108	16,0	4,096	15,7	4,182	15,80	4,269	15,0	4,514	15,15	4,668	14,2	4,949
15,65	4,267	15,65	4,227	16,3	4,064	16,8	3,977	16,67	4,008	16,4	4,086	16,30	4,213	15,4	4,502	15,25	4,667	14,45	5,013
16,40	4,118	16,85	4,022	17,0	3,968	17,0	3,941	17,30	3,967	17,0	4,071	16,45	4,224	15,7	4,550	15,38	4,720	14,46	5,025
17,00	3,991	17,20	3,970	17,41	3,923	17,2	3,940	17,50	4,00	17,3	4,134	16,60	4,246	15,86	4,709	15,52	4,948	14,53	5,098
17,30	3,967	17,50	3,949	17,75	3,932	17,45	4,011	17,60	4,036	17,45	4,400	16,76	4,348	15,90	4,854	15,53	4,990	14,60	5,182
17,55	3,965	17,72	3,951	17,95	4,073	17,90	4,147	17,75	4,219	17,46	4,637	16,82	4,455	15,93	4,881	15,55	5,136	14,63	5,293
17,75	3,970	18,00	4,062	18,02	4,235	17,93	4,282	17,76	4,372	17,47	4,355	16,85	4,512	15,95	4,735	15,60	4,519	14,65	5,381
18,08	4,103	18,05	4,110	18,03	4,361	17,94	4,343	17,77	4,410	17,49	3,954	16,86	4,551					14,67	5,320
18,11	4,191	18,08	4,151	18,05	3,854	17,95	4,313	17,78	4,520	17,50	3,743	16,88	4,710					14,68	5,002
18,14	4,332	18,10	4,216			17,96	3,912	17,79	4,467			16,90	4,137						
18,16	4,440	18,11	4,331					17,80	4,085			16,91	3,999						
18,17	3,636	18,12	4,396					17,81	3,956										
		18,15	3,968						3,742										

Таблица 1 (*продолжение*)

$c = 8{,}07$; $c_1 = 0$		$c_1 = 0{,}048$		$c_1 = 0{,}15$		$c_1 = 0{,}250$		$c_1 = 0{,}352$		$c_1 = 0{,}859$		$c_1 = 1{,}15$	
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
1-й цикл				11,43	4,853	6-й цикл				11-й цикл		15-й цикл	
11,3	5,248	12,0	4,916	13,78	4,373	12,46	4,516	10,6	4,779	10	4,872	10,1	4,957
13,2	4,720	13,87	4,454	15,4	4,045	14,04	4,191	13,4	4,192	12,6	4,364	12,0	4,570
14,85	4,348	15,4	4,133	16,5	3,086	15,9	3,883	15,0	3,883	13,98	4,099	13,6	4,335
15,67	4,205	16,81	3,917	17,17	3,844	16,82	3,816	16,73	3,744	15,02	3,945	14,05	4,361
16,6	4,040	17,38	3,848	17,52	3,897	17,36	3,917	10-й цикл		15,60	4,044	14,26	4,669
17,22	3,928	18,68	3,874	17,7	4,300	7-й цикл		16,7	3,698	15,73	4,218		
17,64	3,913	17,91	4,032	17,71	3,928	17,40	4,099	17,15	4,019	15,75	4,291		
17,93	3,986	17,95	4,270	3-й цикл		17,42	4,147	17,09	3,817	15,76	4,314		
18,03	4,101	17,96	4,399	12,5	4,593	17,44	4,265	17,03	3,764	15,77	4,229		
18,10	4,454	17,97	4,039	14,61	4,160	17,45	3,936	16,96	3,721	12-й цикл			
18,08	4,331	3-й цикл		15,9	3,902	8-й цикл		16,79	3,679	10,72	4,658		
18,09	4,430	11,5	4,973	16,9	3,798	17,32	3,871	16,83	3,706	$c = 1{,}15$			
18,11	4,198	13,5	4,485	17,27	3,794	17,41	3,779	15,6	3,747	12-й цикл			
2-й цикл		15,4	4,087	17,61	3,970	12,84	4,343	12,22	4,334	10,72	4,797		
11,18	5,203	17,06	3,856	17,66	4,196	14,46	4,026	$c = 0{,}61$		12,13	4,564		
13,15	4,658	17,5	3,848	17,65	4,146	15,42	3,860	10-й цикл		13,13	4,408		
15,15	4,218	17,86	4,039	17,67	4,311	16,70	3,710	12,17	4,366	14,25	4,453		
17,1	3,896	17,91	4,300	6-й цикл		17,02	3,702	14,01	3,987	13-й цикл			
17,54	3,878	17,75	3,875	17,51	3,859	17,31	3,807	15,0	3,895	14,4	4,449		
17,94	3,963	4,311	17,67	16,36	3,814	17,42	4,085	16,2	3,810	14,37	4,599		
18,03	4,097	4-й цикл		14,92	4,029	17,43	3,851	16,49	4,082	14,34	4,781		
18,04	4,189	15,31	4,068	12,44	4,513	17,22	3,760	16,50	4,174	14,30	4,569		
18,05	4,300	13,62	4,377			16,42	3,725		4,093	14,07	4,404		
18,06	4,357	11,45	4,846			9-й цикл		11-й цикл		13,77	4,354		
17,81	3,901					16,33	3,729	16,38	3,894	13,32	4,362		
17,26	3,878					15,00	3,879	16,0	3,779	12,5	4,524		
15,84	4,083					12,54	4,339	15,61	3,799				
1	4,071					10,62	4,779	15,11	3,983				
								12,2	4,355				

Таблица 1 (*продолжение*)

$c = 8{,}968$; $c_1 = 0$		$c_1 = 0{,}066$		$c_1 = 0{,}386$		$c_1 = 0{,}899$	
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
12,7	4,966	14,2	4,527	13,7	4,694	12,03	5,078
14,15	4,643	15,6	4,202	15,2	4,434	13,3	4,865
15,7	4,256	16,5	4,079	15,5	4,287	13,9	4,751
17,0	4,056	17,02	3,990	16,53	4,149	14,2	4,643
17,66	3,948	17,44	3,936	16,95	4,129	15,08	4,522
18,04	4,081	17,67	4,016	17,26	4,209	15,90	4,429
18,09	4,196	17,75	3,989	17,26	4,209	15,9	4,429
18,11	4,208	17,78	3,985	17,35	4,301	16,15	4,491
18,13	4,365	17,90	4,016	17,37	4,359	16,28	4,641
18,14	4,216	17,96	4,170	17,38	4,490	16,30	4,848
		18,0	4,216	17,40	4,624	16,32	4,791
15,1	4,280	18,03	4,330	17,42	4,486	16,14	4,491
16,2	4,095	18,05	Помутн.	17,43	4,259		
17,5	3,952						
18,02	3,970	14,2	4,512				
18,09	4,085	15,9	4,156				
18,11	4,154	16,5	4,052				
18,12	4,273	16,65	4,060				
18,13	4,300	16,85	4,033				
18,14	4,216	17,50	3,936				
		17,73	3,975				
		17,93	4,060				
		17,98	4,196				
		18,01	4,281				
		18,03	4,058				

$c_1 = 9{,}89$; $c = 0$		$c_1 = 0$		$c_1 = 0{,}066$		$c_1 = 0{,}362$		$c_1 = 0{,}961$		$c_1 = 1{,}840$	
t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
15,3	4,458			15,10	4,500	14,3	4,712	13,3	5,126	12,65	5,507
17,15	4,084	14,7	4,562	16,5	4,206	16,13	4,336	14,4	4,867	13,90	5,322
17,60	4,042	16,17	4,225	17,63	4,068	16,50	4,279	15,5	4,654		
17,85	4,038	17,30	4,030	17,93	4,217	16,85	4,247	16,05	4,598	14,15	5,273
18,05	4,113	17,85	4,011	17,98	4,286	17,30	4,262	16,22	4,610	14,35	5,252
18,08	4,143	18,0	4,068	18,0	4,363	17,40	4,300	16,35	4,648	14,50	5,275
18,10	4,170	18,09	4,158			17,42	4,326	16,4	4,716		
18,11	4,208	18,11	4,189	17,98	4,298	17,45	4,395	16,43	4,739		
18,12	4,234	18,14	3,817	18,0	4,336	17,48	4,429	16,47	4,487	14,0	5,275
18,13	4,170			18,01	4,371	17,52	4,281			14,4	5,287
18,15	3,961			18,02	4,247	17,54	4,013			14,5	5,32
										14,52	5,40
										14,54	5,44
										14,55	5,43
										14,65	4,81

одновременное изучение в различных порциях одной и той же смеси различ ных добавок изоамилового спирта, либо последовательное добавление в одн и ту же смесь различных добавок изоамилового спирта. Мы выбрали вто рой путь. Нужно заметить, что в связи с существованием гистерезиса вс полученные при этом результаты должны были также включать и его влия ние. Однако влияние гистерезиса оказалось возможным оценить и опре делить тем самым действие одних добавок.

Третий компонент вводился непосредственно во взвешенную в виско зиметре смесь триэтиламина с водой каплями определенного среднего вес при температурах гомогенного состояния смесей, удаленных от критиче ской на 6—8° С. Изменения плотности при этом не учитывались, так чт максимальная ошибка в определении вязкости из-за плотности возрастал

для смесей критической области концентраций до 0,5%, для более удаленных — до 0,8%. Результаты температурной зависимости вязкости в смесях триэтиламина с водой в присутствии различных добавок изоамилового спирта собраны в таблице.

Как видно из таблицы, добавление изоамилового спирта снижает температуры максимумов вязкости, изменяет величины аномального возрастания вязкости и температурных интервалов, в которых они происходят.

Обсуждение результатов

Для установления количественной зависимости степени развития критических явлений в различных смесях от величины добавок изоамилового спирта все данные таблицы были пересчитаны к $\lg \eta$ и $1/T$, на основании которых были получены семейства кривых $\lg \eta$ $(1/T)$ с параметрами c и

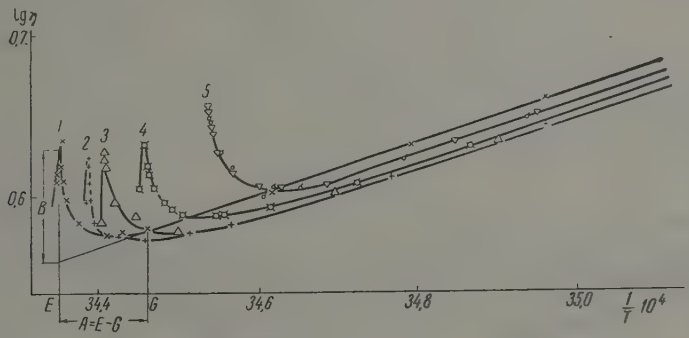


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для смеси, содержащей 7,72 мол.% триэтиламина с водой при различных добавках изоамилового спирта: *1* — $c_1 = 0$; *2* — $c_1 = 0{,}103$; *3* — $c_1 = 0{,}181$; *4* — $c_1 = 0{,}352$; *5* — $c_1 = 0{,}602$

c_1 — концентрациями триэтиламина и изоамилового спирта в смесях. Как это и следует из теоретических представлений [10,11], в небольших температурных интервалах для кривых $\lg \eta$ $(1/T)$, соответствующих двойным смесям и тройным, с добавками изоамилового спирта, наблюдается прямолинейная зависимость во всем интервале значений $1/T$, за исключением критического с нелинейным изменением $\lg \eta$, причем наклон прямолинейных частей кривых $\lg \eta$ $(1/T)$ оказывается почти одним и тем же, независимо от концентрации изоамилового спирта в смеси, как видно из рис. 1. На этом же рисунке обозначены буквами A, B, D, E и G величины, количественно характеризующие влияние третьего компонента на температурную зависимость вязкости. D определяется при $1/T = 35 \cdot 10^{-4}$, т. е. достаточно далеко от критической области $1/T$. Поскольку последующее добавление изоамилового спирта производилось только после того, как был проведен полный цикл измерений смеси, содержащей меньшую добавку, то D включает и влияние гистерезиса. Зависимости A, B, D, E и G в различных смесях от концентрации изоамилового спирта даны на рис. 2—6.

Рассмотрим вначале изменение величин A и B в смесях различных концентраций триэтиламина при добавлении к ним изоамилового спирта (рис. 2 и 3). Из рисунков видно, что влияние изоамилового спирта на величины A и B зависит как от количества триэтиламина в смеси, так и от концентрации изоамилового спирта. Наибольшее действие изоамиловый спирт оказывает на смеси, расположенные вблизи смеси критической концентрации (8,53 и 8,57 мол. % триэтиламина). Для смесей из предкритиче-

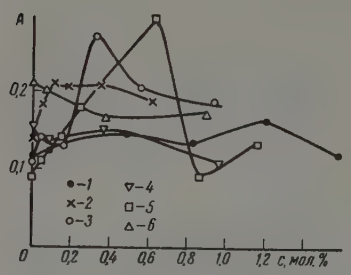


Рис. 2

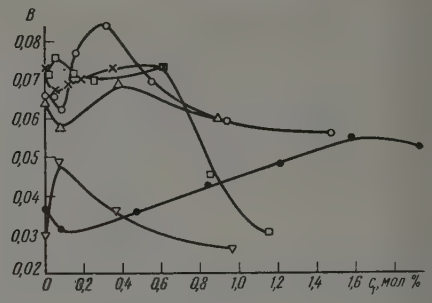


Рис. 3

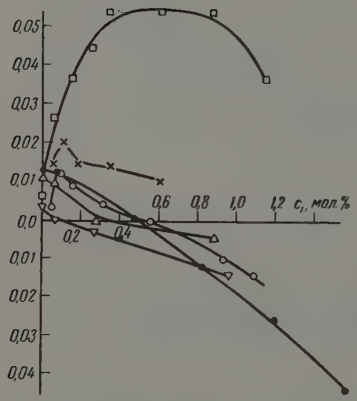


Рис. 4

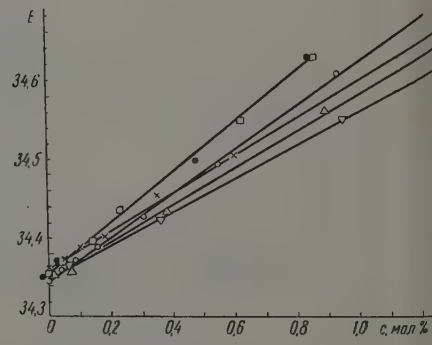


Рис. 5

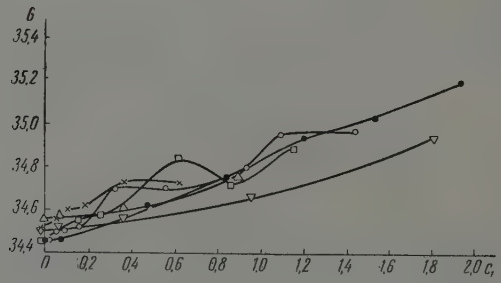


Рис. 6

Рис. 2—6. Зависимости величин A, B, D, E и G от концентрации изоамилового спирта в различных смесях триэтиламина с водой (c мол.% триэтиламина)

Обозначения: *1* — $c = 5{,}92$; *2* — $c = 7{,}72$; *3* — $c = 8{,}53$; *4* — $c = 9{,}89$; *5* — $c = 8{,}57$; *6* — $c = 8{,}97$

ской области концентраций изоамиловый спирт действует противоположно на смеси с концентрацией триэтиламина, больше или меньше критической соответственно. Аналогично его действие на величины G (рис. 6); наибольшее действие изоамиловый спирт оказывает на смеси критической области концентраций, для которой наблюдаются периодические изменения G. В предкритической области концентраций для смесей с содержанием триэтиламина, меньшем критического значения, G больше, чем в смесях с концентрацией триэтиламина, превышающей критическую. Изменения величины D по отношению к первоначальной смеси, включающие влияние как малых добавок, так и гистерезиса в последовательных циклах измерений, различны в различных смесях (рис. 4). $D>0$ характеризует

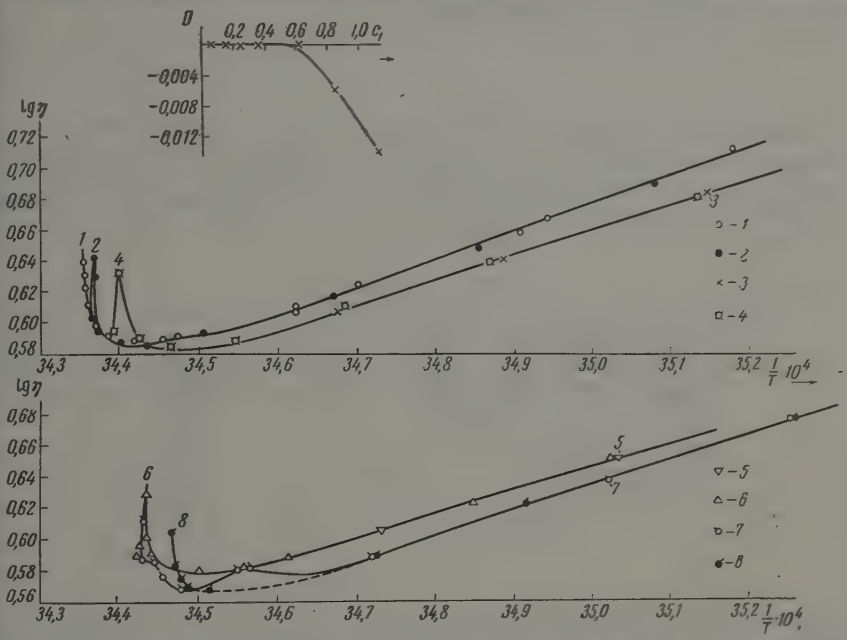


Рис. 7. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для смеси, содержащей 8,57 мол.% триэтиламина при различных добавках изоамилового спирта (c_1= 0,048; 0,25; 0,352) в двух последовательных циклах измерений с предыдущим незавершенным: *1* — c_1= 0 (2-й цикл, незавершенный); *2* — c_1= 0,048 (3-й цикл); *3* — c_1=0,048 (4-й цикл, незавершенный); *4* — c_1= 0,15 (4-й цикл); *5* — c_1=0,15 (6-й цикл, незавершенный); величине $1/T\cdot 10^4 = 34{,}56$ соответствует точка ▽; *6* — c_1= 0,25 (6-й цикл); *7* — c_1= 0,25 (9-й цикл, незавершенный); *8* — c_1= 0,352 (9-й цикл)

уменьшение значений $[\lg \eta]_{\frac{1}{T}=35\cdot 10^{-4}}$ в присутствии различных добавок изоамилового спирта в повторных циклах по сравнению с ее значением в соответствующей двойной смеси. Напротив, $D<0$, если $[\lg \eta]_{\frac{1}{T}=35\cdot 10^{-4}}$ в присутствии изоамилового спирта увеличивается в повторных циклах. Как видно из рис. 4, область положительных значений D с приближением к критической концентрации увеличивается и при удалении от нее уменьшается.

Следовательно, экстремумы на кривых $A(c_1)$ и $B(c_1)$ отнюдь не соответствуют истинно критическому состоянию[4]. Чтобы отделить влияние добавок от действия гистерезиса для смеси, содержащей 8,57 мол. % триэтиламина и имеющей только положительные значения D, было оценено влияние на D одних добавок. Для этого каждый предыдущий цикл измерений вязкости, проведенный перед тем как в смесь добавлялось соответствующее

количество изоамилового спирта, оставался незаконченным, т. е. измерения прекращались, когда система находилась еще в микрогетерогенном состоянии (рис. 7). Полученные результаты изменения D_{II-I} как функции добавок изоамилового спирта показывают, что добавки вплоть до 0,6 мол. % не влияют на D_{II-I}, но при дальнейшем увеличении их в смеси D становится отрицательным, соответствуя возрастанию вязкости (рис. 8).

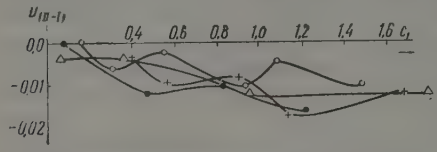


Рис. 8. Зависимость величины D в двух последовательных циклах измерений от величины добавок изоамилового спирта. Обозначения: ● — $c = 5{,}92$, ○ — $c = 8{,}53$, Δ — $c = 9{,}89$, + — $c = 8{,}97$

В зависимости от концентрации смесей как величина гистерезиса ($D > 0$), так и влияние добавок изоамилового спирта на вязкость смесей ($D_{II-I} < 0$) различны.

Смещение величины E в зависимости от величины малых добавок изоамилового спирта (до 1,0 мол. %), представленное на рис. 5, показывает, что по мере уменьшения концентрации триэтиламина в смесях угловой коэффициент прямых возрастает. Исключение составляют смеси, близкие к критической (8,53 и 8,57 мол. % триэтиламина), для которых угловые

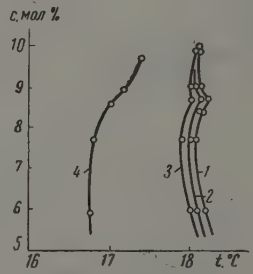


Рис. 9. Кривая растворимости системы триэтиламин — вода в присутствии изоамилового спирта: *1* — $c_1 = 0$; *2* — $c_1 = 0{,}02$; *3* — $c_1 = 0{,}05$; *4* — $c_1 = 0{,}5$ мол. %

коэффициенты оказываются наибольшими. Это должно сказываться на изменении формы кривой растворимости в зависимости от добавок изоамилового спирта, уничтожающих «залив». Действительно, рис. 9, на котором представлена кривая растворимости, построенная по температурам наибольших значений вязкости, показывает, что добавки изоамилового спирта могут либо совсем не влиять на величину перегрева в смесях (очень малые добавки), либо уменьшать его. При добавке изоамилового спирта в 0,5 мол. % критическая точка оказывается точкой перегиба на кривой растворимости.

Выводы

Измерена капиллярным методом вязкость смесей триэтиламина с водой в присутствии малых добавок изоамилового спирта. Обнаружено противоположное действие одних и тех же добавок изоамилового спирта на смеси, содержащие триэтиламин в количестве, большем и меньшем критического. Наибольшее действие изоамиловый спирт оказывает на смеси критической области концентраций.

Академия наук СССР
Институт неорганической химии
Москва

Поступила
16.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко и. Е. Л. Зорина, Ж. физ. химии, 26, 520, 1952.
2. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Докл. АН СССР, 80, 7, 1951.
3. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Докл. АН СССР, 84, 1191, 1952.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, ГТТИ, Москва, 1950.
5. G. Friedländer, Z. phys. Chem., 38, 385, 1901.
6. V. Rotmund, Z. phys. Chem., 26, 343, 1898; 63, 54, 1908.
7. F. A. U. Schreinmakers, Z. phys. Chem., 29, 579, 1899.
8. В. Ф. Тимофеев, К. М. Стахорский, Укр. хим. ж., 2, 395, 1926.
9. В. К. Семенченко и Е. А. Давидовская, Ж. общ. химии, 4, 632, 1934.
10. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
11. Г. Н. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947.

THE EFFECT OF ISOAMYL ALCOHOL ON CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM TRIETHYLAMINE—WATER

E. L. Zorina and *V. K. Semenchenko* (*Moscow*)

Summary

The viscosity of mixtures of triethylamine and water in the presence of small isoamyl alcohol additions has been determined by a capillary method. Opposing effects have been revealed for the same additions of isoamyl alcohol to mixtures containing triethylamine above or below the critical value. The greatest effect is exerted by the alcohol on a mixture with concentration in the critical range.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

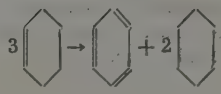
ОБ ЭНЕРГИИ СОПРЯЖЕНИЯ

Н. Д. Соколов

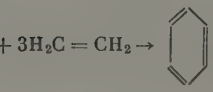
Недостаточность модели, учитывающей только π-электроны

В химии хорошо известно, что системы с сопряженными двойными связями обладают более низкой энергией (более устойчивы), чем соответствующие изомерные системы, не имеющие сопряженных связей. Частным примером подобной закономерности являются отступления от аддитивной схемы. Ниже приведены примеры некоторых действительных или воображаемых процессов образования сопряженных систем из соответствующего числа изолированных друг от друга двойных связей (значения q вычислены по данным [1] при 25° С):

$$H_2C = CH - CH_2 - CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH = CH - CH = CH_2 - q_{I},\ q_{I} = 6{,}7\ \textit{ккал}; \quad (I)$$



$$3 \rightarrow + 2 - q_{II},\quad q_{II} = 19{,}8\ \textit{ккал}; \quad (II)$$



$$3H_3C - CH_3 + 3H_2C = CH_2 \rightarrow \quad + 6CH_4 - q_{III}^{*},\quad q_{III} = 66{,}3\ \textit{ккал}. \quad (III)$$

На раннем этапе развития электронной теории в химии предполагалось, что каждая из связей С—Н, С—С и С=С имеет одинаковую энергию во всех соединениях и что взаимодействие связей пренебрежимо мало, за исключением взаимодействия между собой π-связей в сопряженных системах, которое и получило название сопряжения. Из этого предположения следует, что все тепловые эффекты (I)—(III) должны быть обусловлены сопряжением. В соответствии с этим величина — q часто называется энергией сопряжения или экспериментальной энергией резонанса (см., например, [2]). Если бы указанное предположение было справедливо, то следовало бы ожидать, что при одинаковом числе исходных двойных связей и при одной и той же конечной сопряженной системе тепловой эффект процесса должен быть одинаковым; в действительности же, однако, как видно из примеров (II)—(III), это ожидание не оправдывается.

Недостаточность модели, учитывающей только π-электроны, следует также из квантово-механических расчетов сопряженных систем. Если в рамках этой модели действие σ-электронов включить в действие эффективного поля, в котором движутся π-электроны, и считать, что это поле практически одинаково для различных молекул, то такая модель будет эквивалентна указанным выше предположениям о неизменяемости σ-связей

---

* Нетрудно видеть, что q_{III} представляет собой величину отступления от аддитивной схемы для бензола, в которой энергия связи С—Н определяется из теплоты атомизации метана, связи С—С—этана, связи С=С—этилена. При 0° К $q_{III} = -65{,}94$ *ккал*.

при переходе от несопряженных систем к сопряженным и об отсутствии взаимодействия между связями. В упрощенном варианте метода валентных структур расчет производится в том же приближении, в котором выводится уравнение Лондона. Для случая четырех электронов последнее имеет вид (см., например, [3], стр. 327):

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2}[[(\alpha_1+\alpha_2)-(\beta_1+\beta_2)]^2+[(\beta_1+\beta_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]^2+[(\gamma_1+\gamma_2)-(\alpha_1+\alpha_2)]^2]} \quad (1)$$

Здесь Q представляет собой сумму кулоновских интегралов, величины α_i, β_i и γ_i ($i = 1,2$) — обменные интегралы (рис. 1). Применяя уравнение (4) к π-электронам приведенного выше примера (1) и полагая, как обычно, что обменные интегралы, отвечающие взаимодействию несоседних атомов, равны нулю и что $\beta_1 = \beta_2 = \alpha_1$, находим (см. также [4], стр. 516):

для сопряженной системы

$$E_\pi = Q + \sqrt{3}\,\alpha_1 = Q + 1{,}73\alpha_1, \quad (2)$$

для двух отдельных π-связей

$$E_\pi^0 = Q_0 + 2\alpha_1. \quad (3)$$

Следовательно, тепловой эффект процесса (I) равен

$$q_{\mathrm{I}} \equiv E_\pi - E_\pi^0 = (Q - Q_0) - 0{,}27\alpha_1. \quad (4)$$

Изменение кулоновской энергии можно считать достаточно малым. Поэтому, принимая во внимание, что $\alpha_1 < 0$, отсюда находим, что $E_\pi > E^0{}_\pi$, т. е. процесс (1) эндотермичен. Другими словами, при сделанных предположениях оказывается, что образование сопряженной системы связей сопровождается не понижением, а повышением энергии. Точно такой же результат получается при указанных предположениях для любого другого примера образования сопряженной системы из изомерной системы с локализованными связями. Так, для образования бензольного кольца из трех π-связей (случаи (II)—(III)) имеем (см., например, [3, 4]):

$$E_\pi = Q + 2{,}61\alpha_1, \quad E_\pi^0 = Q_0 + 3\alpha_1.$$

Следовательно, поскольку $Q \approx Q_0$, находим

$$E_\pi - E_\pi^0 \approx -0{,}39\alpha_1 > 0.$$

Этот результат, по существу, вполне естественен, поскольку он выражает общее свойство химических связей — их способность к насыщению. При сближении двух или нескольких ковалентных связей между ними, как правило, возникает отталкивание, что находит свое выражение, например, в существовании энергии активации бимолекулярных реакций *.

Сходный результат получается при попытке при тех же исходных предположениях объяснить снижение энергии разрыва связи С—Н в группе CH_3 при переходе от пропана к пропилену. Известно, что в первом случае

$$\mathrm{H-CH_2CH_2CH_3} \rightarrow \dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{H_2CH_2CH_3}\ (D_A = 95\ \textit{ккал}) \quad (A)$$

энергия разрыва связи на 18 *ккал* больше, чем во втором случае

$$\mathrm{H-CH_2CH=CH_2} \rightarrow \dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{H_2CH=CH_2}\ (D_Б = 77\ \textit{ккал}). \quad (Б)$$

Это снижение иногда пытаются объяснить тем [5], что благодаря сопряжению энергия системы трех π-электронов в аллильном радикале ниже, чем энергия p-электрона в пропиле, где сопряжения нет. При этом, как

* Имеется в виду взаимодействие неполярных, электрически нейтральных молекул.

и в приведенных выше примерах, считается возможным σ-электроны в явном виде не учитывать. Можно показать, однако, что при этом предположении последовательное применение упрощенного метода валентных структур приводит не к понижению энергии разрыва при переходе $(A) \rightarrow (Б)$, а к ее повышению.

В самом деле, так как взаимодействием с σ-электронами пренебрегается, то в случае (A) измеряемая величина D_A, представляющая собой разность энергий конечной и исходной молекул, равна собственно энергии разрыва связи С—Н. В случае же $(Б)$ находим

$$D_Б = E_\pi(\text{алл}) - [-D_A + E_\pi(\text{эт})]. \tag{5}$$

Здесь E_π (алл) представляет собой энергию трех π-электронов в аллильном радикале, которую можно найти при помощи уравнения Лондона (4), если в нем положить $\alpha_2 = \beta_2 = \gamma_2 = 0$, что соответствует удалению одного атома (Н) в бесконечность. Тогда, полагая $\alpha_1 = \beta_1$ (α_1 и β_1 — обменные интегралы π-связей), находим

$$E_\pi(\text{алл}) = Q + \alpha_1 - \gamma_1.$$

Величина E_π (эт) в выражении (5) представляет собой энергию π-электронов двойной связи в пропилене. В том приближении, в котором выводится уравнение Лондона, имеем

$$E_\pi(\text{эт}) = Q_0 + \alpha_1.$$

Таким образом, согласно (5), находим

$$D_B \approx D_A - \gamma_1.$$

Поскольку $\gamma_1 < 0$, отсюда следует, что, в противоположность фактам, $D_Б > D_A$*.

Возникает естественный вопрос: обусловлены ли эти противоречия недостаточностью упрощенного варианта метода валентных структур, или причина их лежит в неправильной постановке задачи. Как будет показано ниже, дело заключается в постановке задачи, в исходных предположениях. Конечно, нельзя полагать, что связи С—Н, С—С и С=С одинаковы в различных соединениях, и что их взаимодействие мало. Это означает, что при расчетах эффекта сопряжения нельзя ограничиваться π-электронами. Если в явном виде учесть хотя бы некоторые σ-связи, то эффекты сопряжения и, в частности, понижение энергии разрыва при переходе $A \rightarrow Б$ качественно можно объяснить даже в рамках упрощенного метода валентных структур.

Следует отметить, что расчеты многоэлектронных молекул по методу молекулярных орбит, как известно, на раннем этапе его развития приводили не к повышению энергии при сближении ковалентных связей (в частности, π-связей), как это должно быть в действительности, а к понижению энергии. В соответствии с этим из расчетов вытекало, например, что энергия активации бимолекулярных реакций должна иметь отрицательный знак, и должны существовать устойчивые частицы H_3, H_4 и т. д. (см., например, [4], § 32, 82; [6], стр. 151 и след.). Несмотря на явное несоответствие фактам, результаты этих расчетов длительное время служили аргументом в пользу распространенной точки зрения, что делокализация электронов всегда приводит к снижению энергии системы. При дальнейшем развитии метода молекулярных орбит указанное противоречие с опытными данными было устранено, [7,8]. Учет взаимодействия электронов

* Если, как и в уравнении (2), полагать $\gamma_1 = 0$, то получим $D_Б = D_A$, т. е. результат, который также противоречит опытным данным.

с одновременным введением антисимметризации молекулярных орбит позволили получить качественно правильные результаты. Это означает, что полученный выше вывод о принципиальной недостаточности модели, учитывающей только π-электроны, сохраняет свою силу и в том случае, если расчет ведется по методу молекулярных орбит.

Различные авторы не раз отмечали приближенность расчетов, в которых учитываются только π-электроны (см., например, [6], стр. 146,[11]). Однако, насколько нам известно, никто не отмечал принципиальной недостаточности этого приближения для трактовки эффектов сопряжения. Это, по-видимому, связано с тем, что теоретические расчеты энергии сопряжения почти всегда производились по следующей схеме [2]: сначала вычислялась энергия E_1 при помощи волновой функции ϕ_1, отвечающей «главной структуре» молекулы (например, структуре Кекуле в случае бензола), и из полученного значения вычиталась энергия E, найденная при помощи более точной функции ϕ, представляющей собой линейную комбинацию функций, отвечающих различным каноническим структурам молекулы. Понятно, что разность $\Delta E = E_1 - E$, отождествляемая с энергией сопряжения, имеет положительный знак, поскольку, согласно вариационному принципу, расчет с бо́льшим числом слагаемых в волновой функции автоматически обеспечивает снижение энергии. Аналогичная схема в последние годы была предложена и для расчетов по методу молекулярных орбит [9].

Ясно, однако, что определенную таким образом энергию сопряжения незаконно непосредственно сравнивать с данными об отступлениях от аддитивной схемы или с какими-либо другими энергетическими данными, полученными из опыта. Это обусловлено тем, что в природе не существует устойчивых молекул, имеющих структуру с локализованными и в то же время взаимодействующими между собой связями (например, структуру Кекуле), как это предполагается при указанных расчетах энергии сопряжения. В реальных молекулах, не имеющих сопряжения, длины и энергии связей, распределение электронной плотности, взаимодействие связей всегда иные, чем в указанных структурах. Эти факторы могут очень сильно повлиять на значение вычисляемой энергии. Так, например, Мулликен и Парр [9] показали, что при учете только различия длин связей C=C и C—C в структуре Кекуле энергия последней снижается на 36 *ккал*, т. е. на величину, близкую к термохимической величине отступления от аддитивной схемы для бензола *.

Можно показать также, что энергия взаимодействия двух σ-связей или σ-связи с π-связью, пренебрегаемая обычно при расчетах отступлений от аддитивной схемы, в действительности имеет тот же порядок величины, что и энергия взаимодействия двух π-связей **.

Чтобы расчет тепловых эффектов, сопровождающих образование сопряженных систем, был последовательным, необходимо произвести более или менее полный расчет как исходных, так и конечных молекул. Например, при вычислении отклонений от аддитивности, строго говоря, следует сначала определить эффективные энергии связей C—H, C—C и C=C из теоретических значений теплот атомизации метана, этана и этилена, а затем из соответствующей суммы этих энергий вычесть теоретическое значение теплоты атомизации рассматриваемой молекулы. Очевидно, что

---

* На необходимость учета различия в длинах связей впервые указали Леннард-Джонс и Кулсон [10] (см. также [11]).

** Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить значения соответствующих интегралов перекрывания. Расчет при помощи функций Слэтера приводит к следующим результатам: интеграл перекрывания p-орбит соседних атомов C (π-связь) при $R = 1{,}34$ Å равен $S = 0{,}268$; интеграл перекрывания двух sp^3-орбит, оси которых лежат в одной плоскости и расположены под углом в 109° к линии, соединяющей атомы C (*цис*-положение), при $R = 1{,}54$ Å, равен $S = 0{,}134$, а интеграл перекрывания p-и sp^3-орбит при той же конфигурации и том же R равен $S = 0{,}154$. Заметим, что для σ-связи C—C $S \approx 0{,}7$.

при таком единственно последовательном способе расчета отклонений от аддитивности энергия, отвечающая структуре с локализованными связями, просто выпадает из расчета. Такой же вывод следует из рассмотрения примеров (I)—(III): во всех случаях сопряженная система сравнивается с молекулами, которые обладают изолированными друг от друга двойными связями и поэтому совсем не похожи на соответствующие воображаемые структуры с локализованными взаимодействующими связями (например, на структуру Кекуле). Вследствие этого отнесение вычисленной энергии сопряженной системы к энергии структуры с локализованными связями не имеет прямого смысла: разность этих значений (ΔE) по самой сути дела не представляет того различия в энергиях двух молекул, которое подлежит расчету *.

Отметим также, что энергия ΔE представляет собой величину неопределенную, так как, в зависимости от метода расчета и выбора функции ψ_1 нулевого приближения, значение ΔE будет получаться разным. Это особенно относится к расчетам энергии активации, значения которой, вычисленные в нулевом приближении различными методами, могут быть весьма различными.

Энергия разрыва метильной связи С—Н в пропане и в пропилене

Чтобы выяснить некоторые факторы, обуславливающие снижение энергии при образовании сопряженных систем, и одновременно показать применимость упрощенного варианта метода валентных структур для качественной трактовки эффектов сопряжения, рассмотрим простейший пример. Выясним, как можно качественно объяснить снижение энергии разрыва связи при переходе от пропана (A) к пропилену ($Б$).

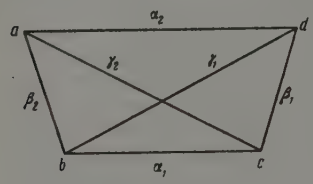


Рис. 1

В исходных молекулах будем рассматривать только 4 электрона, именно, в пропане — 4 электрона двух связей С—Н, а в пропилене — 2 электрона π-связи и 2 электрона разрываемой связи С—Н. В радикалах соответственно этому будем учитывать 3 электрона, полагая, что четвертый электрон удален вместе с атомом Н. Таким образом, мы полностью отвлекаемся от σ-связей С—С. На рис. 1 приведена схема расположения атомов и обозначения соответствующих обменных интегралов. В пропане a и d обозначают атомы водорода, b и c — атомы углерода (связи $b-a$ и $c-d$ лежат в одной плоскости). В пропилене a обозначает атом водорода, b, c и d — атомы углерода (в этом случае $c-d$ представляет собой π-связь, причем линия этой связи направлена так, что ось облака p-электрона атома c лежит в одной плоскости со связью $a-b$).

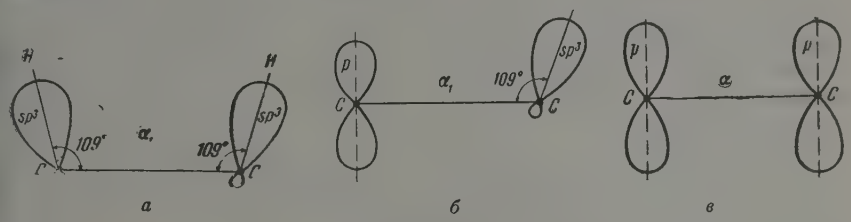
Для расчета мы воспользуемся уравнением Лондона (1) для четырехэлектронной системы.

Как обычно в упрощенном варианте метода валентных структур, будем предполагать, что обменные интегралы, отвечающие взаимодействию не соседних атомов, равны нулю, т. е. $\alpha_2 = \gamma_1 = \gamma_2 = 0$. Заметим, что результат в качественном отношении не изменяется, если этого предположения не делать. Обозначим через α обменный интеграл π-связи С=С при равновесном межатомном расстоянии. Обменные интегралы σ-связей С—Н (β_1, β_2) при равновесном межатомном расстоянии представим в виде

$$\beta_i = z\alpha \quad (i = 1 \text{ или } 2),$$

* По поводу известного постоянства эмпирических значений обменных интегралов α и β, фигурирующих соответственно в методах валентных структур и молекулярных орбит, см. [12, 13].

где z — некоторое число. Поскольку σ-связь С—Н приблизительно в два раза прочнее π-связи, то естественно полагать, что $z>1$. Интеграл α_1 имеет различные значения для разных случаев. Для пропана он представляет собой обменный интеграл двух электронных sp^3-орбит, образующих угол 109° с осью С—С (рис. 2, *а*); обозначим его через $\alpha_1 = x\alpha$, причем, очевидно, $x<1$. В случае пропила и пропилена α_1 представляет собой обменный интеграл между p-орбитой и sp^3-орбитой (рис. 2, *б*): $\alpha_1 = x'\alpha\,(x'<1)$, а в случае аллила он является просто обменным интегралом π-связи ($\alpha_1 = \alpha$) (рис. 2, *в*). Как непосредственно видно из рис. 2*а* и 2*б*, $x < x'$, что подтверждается прямыми оценочными расчетами (см. примечание на стр. 535).



а *б* *в*

Рис. 2

Принимая эти обозначения и пользуясь уравнением (1), для энергии рассматриваемых систем найдем следующие выражения:

пропан ($\alpha_1 = x\alpha,\ \beta_1 = \beta_2 = z\alpha$)

$$E_1 = Q_1 + \alpha\sqrt{x^2 - 2xz + 4z^2}; \tag{6}$$

пропил ($\alpha_1 = x'\alpha,\ \beta_1 = z\alpha,\ \beta_2 = 0$)

$$E_1' = Q_1' + \alpha\sqrt{x'^2 - x'z + z^2}; \tag{7}$$

пропилен ($\alpha_1 = x'\alpha,\ \beta_1 = \alpha,\ \beta_2 = z\alpha$)

$$E_2 = Q_2 + \alpha\sqrt{x'^2 + z^2 - x'z - x' + 2z + 1}; \tag{8}$$

аллил ($\alpha_1 = \alpha,\ \beta_1 = \alpha,\ \beta_2 = 0$)

$$E_2' = Q_2' + \alpha. \tag{9}$$

Энергия разрыва связи С — Н в пропане равна

$$D_A = E_1' - E_1,$$

а в пропилене

$$D_Б = E_2' - E_2.$$

Таким образом, наша задача заключается в том, чтобы показать, что

$$D_A > D_Б.$$

Введем обозначение

$$f(x, x', z) = \frac{1}{|\alpha|}(D_A - D_Б). \tag{10}$$

Поскольку разностью кулоновских интегралов $(Q_1' - Q_1) - (Q_2' - Q_2)$ в нашем приближении можно пренебречь, задача сводится к выяснению, при каких значениях x, x' и z функция

$$f(x, x', z) = \sqrt{x^2 - 2xz + 4z^2} - \sqrt{x'^2 - x'z + z^2} - \\ - \sqrt{x'^2 + z^2 - x'z - x' + 2z + 1} + 1 \tag{12}$$

будет больше нуля.

Заметим прежде всего, что если бы все связи имели одинаковые обменные интегралы ($x = x' = z = 1$), то получилось бы $f = 0$, и, следовательно, в соответствии со сказанным выше, никакого различия в энергии разрыва связи не было бы.

Допустим теперь, что $z = 1 + \Delta z$ и разложим (16) в ряд по величине Δz. Для упрощения формул предположим, что $x' = x$. Ограничиваясь величиной первого порядка, найдем

$$f(x, x, 1 + \Delta z) = 1 - \sqrt{x^2 - x + 1} + \frac{\Delta z}{2}\left[\frac{4 - x}{\sqrt{x^2 - 2x + 4}} - \frac{2 - x}{\sqrt{x^2 - x + 1}}\right].$$

Из этого выражения видно, что при $\Delta z = 0$ функция $f > 0$, если $0 < x < 1$; с увеличением $z\,(\Delta z > 0)$ функция f возрастает, поскольку в интересующем нас интервале изменения $x\,(0 < x \leqslant 1)$ коэффициент при Δz положителен.

Качественно такой же результат получается, если учесть, что в действительности $x' > x$.

Таким образом, мы находим, что в той области значений обменных интегралов, которая отвечает рассматриваемой задаче ($x < 1$, $x' < 1$, $z > 1$), энергия разрыва связи С — Н в пропане (D_A) в соответствии с опытом получается большей, чем в пропилене ($D_Б$).

Если, например, предположить, что $z = 2$, $x = x' = 0{,}5$, то уравнение (11) дает $f = 0{,}20$ и, следовательно, согласно (10) $D_A - D_Б = 0{,}20\,|\alpha|$. Если сделать более точную оценку x', положив, например, $x' = \frac{1}{2}(x + 1)$, то при $z = 2$ и $x = 0{,}5$ найдем $D_A - D_Б = 0{,}33\,|\alpha|$.

Хотя этот расчет, разумеется, весьма груб и не учитывает многих факторов, тем не менее он указывает на одну из причин, определяющих пониженное значение энергии разрыва связи С — Н в метильной группе аллила. Чтобы выяснить эту причину, оценим приближенно на основе уравнений (6—9) энергии взаимодействия рассматриваемых связей в молекулах между собой или с холостым электроном в радикалах. Пренебрегая разностью кулоновских интегралов, для этой энергии найдем следующие значения:

1) Энергия двух изолированных связей С — Н равна $E_1^0 = Q_1^0 + \beta_1 + \beta_2 = Q_1^0 + 2z\alpha$.

Следовательно, энергия взаимодействия связей в пропане равняется [см. (6)]:

$$\delta_1 \equiv E_1 - E_1^0 = \alpha\,(\sqrt{x^2 - 2xz + 4z^2} - 2z);$$

при $x = 0{,}5$, $z = 2$, $\delta_1 = -0{,}23\,\alpha$.

2) Для связи С — Н и π-связи С = С имеем $E_2^0 = Q_2^0 + \beta_1 + \beta_2 = Q_2^0 + (1 + z)\,\alpha$, следовательно, в пропилене [см. (8)]:

$$\delta_2 \equiv E_2 - E_2^0 = \alpha(\sqrt{x'^2 + z^2 - x'z - x' + 2z + 1} - (z + 1));$$

при $x' = 0{,}5$, $z = 2$, $\delta_2 = -0{,}22\,\alpha$.

3) Энергия взаимодействия связи С — Н с валентным электроном соседнего атома С в пропиле ($E_1^{0'} = Q_1^{0'} + \beta_1 = Q_1^{0'} + z\alpha$) [см. (7)]:

$$\delta_1' \equiv E_1' - E_1^{0'} = \alpha\,(\sqrt{x'^2 - x'z + z^2} - z);$$

при $x' = 0{,}5$ и $z = 2$, $\delta_1' = -0{,}20\,\alpha$.

4) Энергия взаимодействия π-связи С = С с валентным электроном соседнего атома С в аллиле ($E_2^{0'} = Q_2^{0'} + \alpha$) [см. (9)]:

$$\delta_2' \equiv E_2' - E_2^{0'} = \alpha\,(1 - 1) = 0.$$

Таким образом, мы видим, что различие в энергии взаимодействия связей в пропане и пропилене ($\delta_2 - \delta_1$) мало, в то время как в радикалах соответствующая разность энергий ($\delta'_2 - \delta'_1$) заметно больше. Следовательно, пониженное значение $D_Б$ можно объяснить в основном тем, что энергия отталкивания (δ') *p*-электрона от соседней двухэлектронной связи в случае аллила заметно меньше, чем в случае пропила. В нашем приближении последнее является следствием неравенств $\alpha_1 < \alpha$ и $\beta_2 > \alpha$. Наиболее важным является последнее, которое, как отмечалось выше, вытекает из того, что π-связь С—С менее прочна, чем изолированная связь С—Н, а также из непосредственных расчетов.

Таким образом, расчет показывает, что в рамках упрощенного варианта метода валентных структур можно объяснить знак и порядок величины указанного эффекта. Сходным образом можно трактовать и отступления от аддитивности, например, тепловые эффекты в примерах (I)—(III). Подобное рассмотрение показывает, что одна из важных причин понижения энергии при переходе от системы с локализованными двойными связями к изомерной системе сопряженных связей заключается в том, что две π-связи взаимно отталкиваются слабее, чем π-связь и σ-связь С—Н или С—С *. Так же, как и в примере с разрывом связи, последнее обстоятельство связано с более высокой энергией связей С—Н и С—С по сравнению с энергией π-связи С=С, в соответствии с чем обменный интеграл в случае σ-связей оказывается больше, чем в случае π-связи.

Разумеется, наряду с рассмотренными эффектами при количественных расчетах необходимо учитывать ряд других факторов: различие длин связей в сравниваемых молекулах, различие в распределении электронной плотности и т. д. Однако учет этих факторов не входил в нашу задачу, поскольку мы хотели ограничиться принципиальной стороной вопроса о применимости метода валентных структур для качественной трактовки энергии сопряжения и о ее природе.

Выводы

1. Модель молекулы, учитывающая только π-электроны, принципиально недостаточна для объяснения снижения энергии, наблюдаемого при переходе от молекулы с системой изолированных друг от друга π-связей к изомерной молекуле с системой сопряженных связей. При корректной постановке задачи в рамках этой модели вместо понижения получается повышение энергии. Чтобы объяснить эффект сопряжения, необходим учет как π-, так и σ-электронов молекулы.

2. Качественная трактовка эффекта оказывается возможной в рамках упрощенного метода валентных структур. Как показывает расчет, один из факторов, определяющих снижение энергии при образовании сопряженных систем, заключается в том, что энергия взаимодействия (отталкивания) ковалентной связи с другой связью или с холостым электроном соседнего атома уменьшается с понижением энергии этой связи.

Не исключено, что в радикалах этот фактор играет основную роль. Так, уменьшение энергии разрыва связи С—Н в группе CH_3 при переходе от пропана к пропилену на 18 *ккал* можно объяснить в основном тем, что энергия взаимодействия (отталкивания) холостого электрона с π-связью С=С (в аллиле) меньше, чем с σ-связью С—Н (в пропиле), поскольку π-связь слабее, чем σ-связь.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
16.VIII.1956

* Эта мысль была высказана автором еще в 1949 г. [14]. Весьма возможно, что для радикалов, энергия сопряжения для которых значительно больше, чем для молекул, этот фактор является главным.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Москва, 1950.
2. L. Pauling a. J. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 606, 1933. Дж. Уэланд, Теория резонанса, ИЛ, 1948, стр. 86—118.
3. Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Комбалл. Квантовая химия, Москва, 1948.
4. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Москва, 1946.
5. Baughan, Evans, Polanyi, Trans. Faraday Soc., 37, 377, 1941. E. Wicke, Naturwissenschaften, 35, 335, 1948. M. Szwarc, J. Chem. Phys., 18, 1660, 1950. M. Evans, Disc. Faraday Soc., 10, 1, 1951.
6. В. Пенни, И. Ван-Флек, А. Шерман. Квантовая теория валентности. Москва, 1938.
7. М. Ф. Мамотенко, Ж. эксп. и теор. физики, 6, 911, 1936.
8. Pearson, J. Chem. Phys., 16, 502, 1948. Walsh, Matsen, J. Chem. Phys., 19, 526, 1951. R. Taylor, Proc. Phys. Soc., A64, 249, 1951. V. Griffing, J. Chem. Phys., 23, 1015 (1955); V. Griffinga. A. Macek, J. Chem. Phys., 23, 1029 (1955); V. Griffinga. J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys., 23, 1035 (1955).
9. R. S. Mulliken, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 19, 1271, 1951.
10. J. Lenard-Jones, C. Coulson, Trans. Faraday Soc., 35, 811, 1939.
11. E. H. Lloyd, W. G. Penney, Trans. Faraday Soc., 35, 835 (1939). R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Braun, Amer. Chem. Soc., 63, 41, 1941. D. F. Horning, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5772, 1950; J. S. Roberts, H. A. Skinner. Trans. Faraday Soc.. 45, 339, 1949. J. Altmann, Proc. Roy. Soc., A 210, 327, 34, 1955.
12. Н. Д. Соколов, Ж. физ. химии, 26, 1036, 1952.
13. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 30, 470, 1956.
14. Н. Д. Соколов, Усп. химии, XVIII, 697, 1949.

ON THE ENERGY OF CONJUGATION

N. D. Sokolov (Moscow)

Summary

A molecular model considering only π-electrons is in principle insufficient to explain the energy drop observed on passing from a molecule with a system of isolated π-bonds to an isomeric molecule with conjugated bonds. If the problem is correctly put, within the framework of such a model an increase rather than a decrease in energy is obtained. In order to explain the effect of conjugation account must be taken not only of the π- but also of the σ-electrons of the molecule.

A quantitative treatment of the effect is possible within the bounds of the simplified valency structure method. Calculation shows that one of the factors determining the fall in energy on formation of a conjugated system is that the interaction (repulsion) energy of the covalent bond with another bond or with an unpaired electron of the neighboring atom decreases with decrease in energy of that bond.

It may be likely that this factor plays the main part in radicals. Thus the fall in the energy of rupture of the C—H bond in the CH_3 group by 18 *kcal* on passing over from propane to propylene may be explained in the main by the fact that the interaction (repulsion) energy of an unpaired electron and a π-bond C=C (in allyl) is less than that of an unpaired electron and a σ-bond C—H (in propyl) since a π-bond is weaker than a σ-bond.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

ВЯЗКОСТЬ ДВОЙНЫХ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ, СВИНЦОВОБОРАТНЫХ И СВИНЦОВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ И ОТЖИГА

Б. А. Поспелов

При изучении вязкости стекол в интервале температур размягчения и отжига ранее нами [1] для исследования брались стекла, содержащие не менее 3—4 компонентов. В настоящей работе была сделана попытка измерить вязкость двухкомпонентных стекол, в которых один стеклообразующий окисел заменялся другим, а в качестве металлического окисла бралась окись свинца.

Экспериментальная часть

Для измерения вязкости использовался метод растяжения стеклянной нити, находящейся в печи при постоянной температуре. Нить подвергалась действию постоянного растягивающего усилия. Аппаратура для измерения вязкости стекол подробно описана в работе [1]. В настоящей работе были введены некоторые конструктивные изменения, позволявшие проводить измерения с большей воспроизводимостью, чем раньше.

Для интервала вязкостей 10^{11}—10^{15} пуаз измерения удлинения нитей производились с применением фоторегистрации, а для вязкостей 10^{8}—10^{10} пуаз отсчеты удлинений производились визуально.

В качестве объектов для измерения вязкости были взяты двойные свинцовые стекла, в которых один стеклообразующий окисел заменялся другим. Были исследованы свинцовосиликатные, свинцовоборатные и свинцовофосфатные стекла с одинаковым молекулярным содержанием PbO. По данным Кордеса [2], для этих стеклообразователей можно приготовить стекла, содержащие 35 и 45 мол.% окиси свинца.

Стекло с 45% PbO и 55% SiO_2 было легко сварено при 1300°, в то время как стекло с 35% PbO и 65% SiO_2 с трудом было сварено при 1420° С. Свинцовофосфатные стекла варились при 600—700° С.

Ввиду того что при вытягивании нитей из свинцовых стекол в пламени газовой горелки стекла заметно восстанавливаются, вытягивание нитей производилось из тигля сразу после варки стекла. Вследствие гигроскопичности некоторых стекол, вытянутые нити хранились в длинных запаянных пробирках.

Таблица 1

Состав стекол

№ стекол	Содержание в мол. % (синт)			
	PbO	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5
6	45	55	—	—
7	35	65	—	—
11	45	—	55	—
5	35	—	65	—
8	45	—	—	55
9	35	—	—	65

Кроме вышеназванных стекол нами была промерена вязкость стеклообразного борного ангидрида. Вязкость чистого кремнезема нами не измерялась. Данные были взяты из работы М. П. Воларовича А. А. Леонтьевой [3].

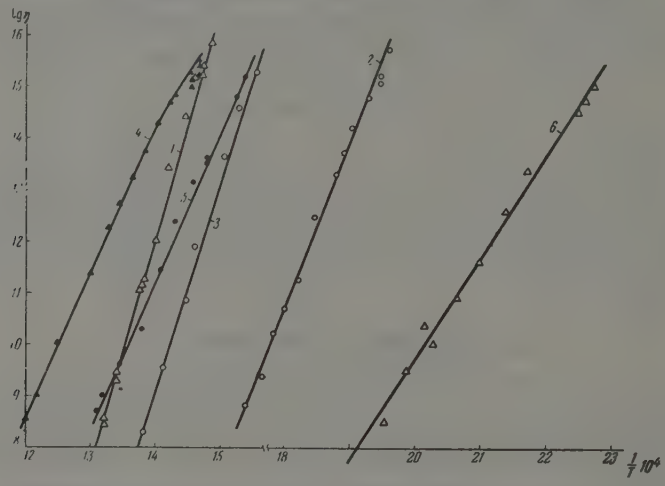
Вязкость стеклообразного фосфорного ангидрида нами также не измерялась из-за крайней его гигроскопичности и невозможности изготовления нитей. В литературе данные по вязкости фосфорного ангидрида отсутствуют.

Результаты измерений. На рисунке приведена зависимость $\lg \eta - 1/T$ для всех изученных стекол. Весь интервал измеренных вязкостей для стекла № 8 лежит в пределах температур 278—252° С, а для стекла

№ 9 — в пределах 152—252° С. Интервал «размягчения — отжига» (длина стекол) между температурами $t_f - t_g$, что соответствует вязкостям 10^{10}—10^{13} пуаз, для стекла № 8 равен 40°, а для стекла № 9—36°. Стекла эти, как говорят технологи, «короткие».

Интервал измеряемых вязкостей стекла № 11 лежит между 375—450° С, а для стекла № 5 — между 399—483° С. Интервал температур «размягчения — отжига» этих стекол равен 34°. Стекла эти очень «короткие».

В табл. 2 приведена вязкость чистого борного ангидрида. Температура отжига борного ангидрида оказалась равной ~ 210° С.



Зависимость вязкости стекол от температуры: *1* — стекло № 5; *2* — стекло № 8; *3* — стекло № 11; *4* — стекло № 7; *5* — стекло № 6; *6* — стекло № 9

При введении в борный ангидрид 35% окиси свинца наблюдается резкое повышение t_g до 432° С, а при дальнейшем введении окиси свинца до 45% PbO температура отжига t_g понижается до 395° С. По-видимому, такое изменение вязкости, а следовательно, и t_g связано с тем, что состав стекла

Таблица 2

Зависимость логарифма вязкости борного стекла от температуры

t, °С	lg η	t, °С	lg η
200	13,7	284	9,5
220	12,3	294	8,9
240	11,4	303	8,8
260	10,5	312	8,5

№ 5 находится вблизи от химического соединения $PbO\ 2B_2O_3$, обладающего большей вязкостью, нежели стекло № 11. Замена части борного ангидрида окисью свинца делает борносвинцовые стекла более «короткими». Интервал $t_f - t_g$ для стекла из борного ангидрида равен 60°, а для борносвинцовых стекол ~ 34°.

Интервал вязкости между t_g и t_f по данным [3] равен для чистого кварца 240° С ($t_f = 1420°$ С, а $t_g = 1180°$ С). Замена 35% SiO_2 на PbO уменьшает интервал $t_f - t_g$ до 64°, а замена 45% SiO_2 на 45% PbO — до

44°. Эти силикатно-свинцовые стекла имеют большой интервал $t_f - t_g$ и бо́льшую «длину», чем соответствующие им по составу фосфатные и боратные стекла.

Таким образом, «длина стекол» (интервал температур $t_f - t_g$) в известной мере может служить мерой их стеклообразного состояния. Силикатные стекла являются из всех трех групп наиболее типичными стеклами, в то время как фосфатные стекла довольно близко стоят к солеобразным системам.

Таблица 3

Энергия активации вязкого течения различных стекол (в интервале $\lg \eta = 10$ до $\lg \eta = 15$)

№ стекол	Энергия активации *ккал/моль*	Примечание
6	137	По измерениям настоящей работы
7	123	То же
11	187	» »
5	208	» »
8	120	» »
9	76	» »
Борное стекло	55	» »
Кварцевое »	159	Данные [3]
Бисиликат натрия	177	Данные [1]
Бура	245	Данные [5]

Энергия активации вязкого течения стекол. На основании графической зависимости $\lg \eta - 1/T$ были подсчитаны энергии активации изученных стекол (табл. 3).

По данным Тейлора и Дорана [4] энергия активации чистого кварца равна 192 *ккал/моль*. Однако проверка их расчетов дает величину энергии активации 159 *ккал*. Введение в решетку кремнезема окиси свинца в количестве 35% снизило энергию активации до 137 *ккал*, а 45% — до 123 *ккал/моль*.

Для фосфатных стекол стекло, содержащее меньшее количество PbO (35%), обладает более низкой энергией активации (76 *ккал*), чем стекло, содержащее большее количество PbO (45%) (120 *ккал*). К сожалению, отсутствие данных о вязкости фосфорного ангидрида не позволяет сделать выводов о влиянии введения окиси свинца на изменение энергии активации фосфатных стекол. Энергия активации борного ангидрида, подсчитанная на основе наших измерений вязкости, равна ~ 55 *ккал*, а по данным работы [5] ~ 52 *ккал*. При введении в борный ангидрид окиси свинца величина энергии активации резко возрастает (для стекла № 11 она равна 187 *ккал*, а для стекла № 5 — 208 *ккал*).

Такое же явление резкого изменения энергии активации наблюдается при введении металлических окислов в борный ангидрид. Так, например, для буры ($Na_2B_4O_7 = Na_2O\ 2B_2O_3$) величина энергии активации равна 245 *ккал* [5], в то время как для бисиликата натрия [1] она равна 177 *ккал*. Причины таких изменений энергии активации, по-видимому, следует искать в прочности решетки самих стекол.

Выводы

1. Измерена вязкость ряда двойных свинцовых стекол с различными стеклообразователями, а также вязкость борного ангидрида и определения их температуры отжига.

2. Подсчитаны величины энергии активации вязкого течения изученных стекол.

3. Показано, что «длина» стекол может служить известной мерой их стеклообразного состояния.

Поступила
29.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Поспелов, Диссертация, 1947.
2. E. Kordes, Z. anorg. Chem. № 3, March. 1939.
3. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Ж. физ. химии, 8, 385, 1936.
4. W. Taylor and R. Doran, J. Amer. Ceram. Soc., 24, 103, 1941.
5. Б. В. Рабинович. Ж. физ. химии, 16, 23, 1942.

THE VISCOSITY OF DOUBLE LEAD SILICATE, LEAD BORATE AND LEAD PHOSPHATE GLASSES IN THE TEMPERATURE RANGE OF SOFTENING AND ANNEALING

B. A. Pospelov *(Leningrad)*

Summary

Measurements have been made of the viscosity of a number of double lead glasses with different vitrifying agents, as well as of the viscosity of boric anhydride, and their annealing temperatures have been determined. The values for the activation energy of viscous flow have been calculated. It has been shown that the «length» of the glasses may, to a certain extent, serve as a measure of their vitreous state.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

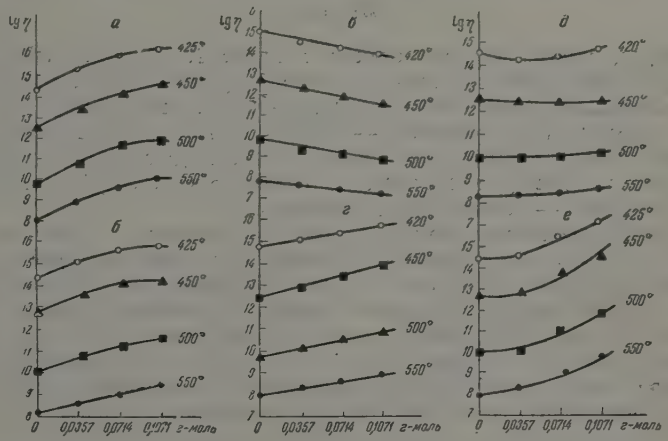
ВЯЗКОСТЬ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ—ОТЖИГА

III. ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СТЕКОЛ ОТ ИХ СОСТАВА

Б. А. Поспелов

Все работы по исследованию зависимости вязкости стекол от состава можно разбить на три группы: изучение диаграмм вязкость — состав; влияние на вязкость замены одного окисла в стекле другим; влияние добавок различных окислов к исходному стеклу на его вязкость.

Диаграммы вязкость — состав исследовались в ряде работ. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева [1] измерили вязкость кварцевого стекла в интервале температур размягчения и отжига. Вязкость двойной системы исследовалась рядом авторов [2—7]. М. П. Воларович и Д. Толстой [5]



Зависимость вязкости стекол от добавок окислов: *а* — Al_2O_3; *б* — B_2O_3; *в* — BaO; *г* — CaO; *д* — MgO и *е* — BeO

исследовали вязкость системы $Na_2B_4O_7$—B_2O_3. Они нашли два минимума на кривых состав—вязкость, отвечающих соединениям $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ и $Na_2O \cdot 4B_2O_3$. Эти минимумы резко выражены при температурах ниже температуры ликвидуса и постепенно сглаживаются по мере перехода к более высоким температурам, что, по-видимому, связано с диссоциацией этих соединений.

К. Г. Куманин [6] изучил вязкость тройной системы Na_2O, BaO, SiO_2. Вязкость системы Na_2O, CaO, SiO_2 изучалась Вашборном и Шелтоном [2]. Системы Na_2O, PbO, SiO_2 для температур выше температуры ликвидуса исследовались М. М. Скорняковым, А. Я. Кузнецовым и К. С. Евстропьевым [7]. Ими была изучена вязкость стекол для разреза $Na_2Si_2O_5$—$PbSiO_3$. Было показано, что при переходе от бисиликата натрия к силикату свинца вязкость понижается. Авторы показали, что зависимость вязкости

от состава, выше температуры ликвидуса, может быть выражена уравнением экспоненты по составу. Нами [8] изучалась вязкость стекол системы Na_2O, PbO, SiO_2 в интервале температур размягчения — отжига, т. е. ниже температуры ликвидуса для разреза $Na_2Si_2O_5$ — $PbSiO_3$.

Влияние добавок одного окисла к другому изучалось в работах Франка [10] и других. Было показано, что введение добавок одних окислов к стеклу уменьшает его вязкость, а введение других — повышает ее.

В настоящей работе исследовалось влияние на вязкость стекла состава SiO_2 — 67,3%; Na_2O — 32,7% добавок Na_2O, BaO, MgO, CaO, BaO, B_2O_3 и Al_2O_3 в количествах 0,0357, 0,0714, 0,1071 *г-молей*.

На рисунке приведены изотермы вязкости для 420, 450, 500° С. Из рисунка следует, что добавки окислов бария и натрия понижают вязкость исходного стекла, в то время как добавки окислов алюминия, кальция и бериллия повышают ее. В первом случае, по-видимому, избыточный кремнезем связывается в более легкоплавкие силикаты натрия и бария, которые и снижают вязкость исходного стекла. Во втором случае полученные силикаты обладают высокой вязкостью и повышают вязкость исходного стекла.

Весьма интересно влияние на вязкость исходного стекла добавок окиси кальция и борного ангидрида. При температурах выше температуры ликвидуса вязкость исходного стекла понижается, а при температурах ниже температуры ликвидуса она повышается.

Выводы

1. Исследование вязкости стекол системы Na_2O, PbO, SiO_2 разреза $Na_2Si_2O_5$ — $PbSiO_3$ показало, что при температурах выше температуры ликвидуса наибольшей вязкостью обладает стекло, отвечающее по формуле составу $Na_2Si_2O_5$, а наименьшей — $PbSiO_3$. В интервале температур размягчения — отжига наибольшей вязкостью обладают пограничные стекла $Na_2Si_2O_5$ и $PbSiO_3$, а химическое соединение $Na_2Si_2O_5$ — $2PbSiO_3$ на кривой вязкость — состав имеет минимум.

2. Для бисиликатных стекол с добавками окислов при введении добавок окиси бария и окиси натрия наблюдалось понижение вязкости исходного стекла, а при введении окислов кальция, бериллия и алюминия — повышение ее. Добавки окиси магния почти не изменяли вязкости исходного стекла. Можно предположить, что введение добавок связано или с разрыхлением решетки основного стекла, вследствие чего вязкость понижается, или с образованием новых более вязких соединений между кремнеземом и вводимой добавкой, которые повышают вязкость исходного стекла.

Поступила
29.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Ж. физ. химии, 8, 335, 1936.
2. Wuschburn and Schelton, Univ. of Illin. № 33, 2, 140, 1924.
3. Lillie, J. Amer. Ceram. Soc., 11, 29, 1939.
4. Preston, J Soc. Glass Technol., 22, 45, 1938.
5. М. П. Воларович и Д. Толстой, Изв. АН СССР, 9, 897, 1930.
6. К. Г. Куманин, Докторская диссертация, 1941.
7. М. М. Скорняков, А. Я. Кузнецов, К. С. Евстропьев, Ж. физ. химии, 25, 116, 1941.
8. Б. А. Поспелов, Кандидатская диссертация, 1947.
9. К. С. Евстропьев, Докторская диссертация, 1938
10. Франк, Ж. физ. химии, 9, 284, 1935.
11. Б. А. Поспелов, Ж. физ. химии, 28, 1954; 15, 125, 1941.

THE VISCOSITY OF SOME GLASSES IN THE SOFTENING-ANNEALING TEMPERATURE RANGE

III. THE DEPENDENCE OF THE VISCOSITY OF GLASSES ON THEIR COMPOSITION

B. A. Pospelov

Summary

A study of the viscosity of glasses of the system Na_2O, PbO, SiO_2 of the section $Na_2Si_2O_5$— $PbSiO_3$ showed that at temperatures above the liquidus the most viscous are glasses with the formula corresponding to the composition $Na_2Si_2O_5$ and the least to the formula $PbSiO_3$. Over the softening-annealing temperature range the highest viscosity possess the boundary glasses $Na_2Si_2O_5$ and $PbSiO_3$, whereas the chemical compound $Na_2Si_2O_5$— $2PbSiO_2$ has a minimum on the viscosity — composition curve.

In the case of disilicate glasses with oxide additions a fall in the viscosity of the initial glass is observed on adding barium or sodium oxides, whereas the viscosity rises on adding the oxides of calcium, berylium or aluminum. The addition of magnesium oxide causes almost no change in the viscosity of the initial glass. It may be assumed that the introduction of addition agents is connected either with a loosening of the lattice of the basic glass, owing to which there is a fall in the viscosity, or with the formation of new more viscous compounds between silica and the addition agent introduced, raising the viscosity of the initial glass.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

О ЗАВИСИМОСТИ λ_0 ОТ η И D СРЕДЫ

Я. Ф. Меженный

В работе [1] было показано, что при постоянной вязкости раствора эквивалентная электропроводность разбавленных растворов хлористого водорода в диоксано-водной среде может быть описана уравнением

$$\lambda_p = \lambda_u e^{-k\frac{1}{D}} \tag{1}$$

Данная функция получена нами из закономерности смещения равновесия $M^+ + R^- \rightleftarrows MR$ вправо при $D \to 1$.

Уравнение (1) выполнимо при равенстве вязкости сравниваемых растворов и протонофильности молекул растворителей (т. е. одинаковой степени сродства молекул среды к протону), при постоянных размерах сольватированных ионов и одинаковой форме ионов.

Наличие резко выраженного химизма в растворе может привести к отклонениям от уравнения (1).

Можно, однако, учесть влияние вязкости растворов и показать, что для растворов хлористого водорода произведение $\lambda_0\eta$ тоже будет подчиняться уравнению вида

$$[\lambda_0\eta]_p = [\lambda_0\eta]_u e^{-k\frac{1}{D}}, \tag{2}$$

где $[\lambda_0\eta]_p$ — произведение предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя в растворе при данном значении D среды, а $[\lambda_0\eta]_u$ — это же произведение в среде с $D \to \infty$.

Для сокращения введем обозначения:

$$[\lambda_0\eta]_p = \Pi_p, \tag{3}$$

где Π_p будем называть числом Писаржевского, поскольку он был одним из первых, кем исследовалась эта функция в разных средах [2—4] в растворе при данном значении D среды;

$$[\lambda_0\eta]_u = \Pi_u, \tag{4}$$

где Π_u относится к среде с $D \to \infty$.

Тогда уравнение (2) можно записать

$$\Pi_p = \Pi_u e^{-k\frac{1}{D}}, \tag{5}$$

или, переходя к десятичным логарифмам,

$$\lg \Pi_p = \lg \Pi_u - k\frac{1}{D}, \tag{6}$$

отсюда

$$\lg \frac{\Pi_u}{\Pi_p} = k\frac{1}{D}. \tag{7}$$

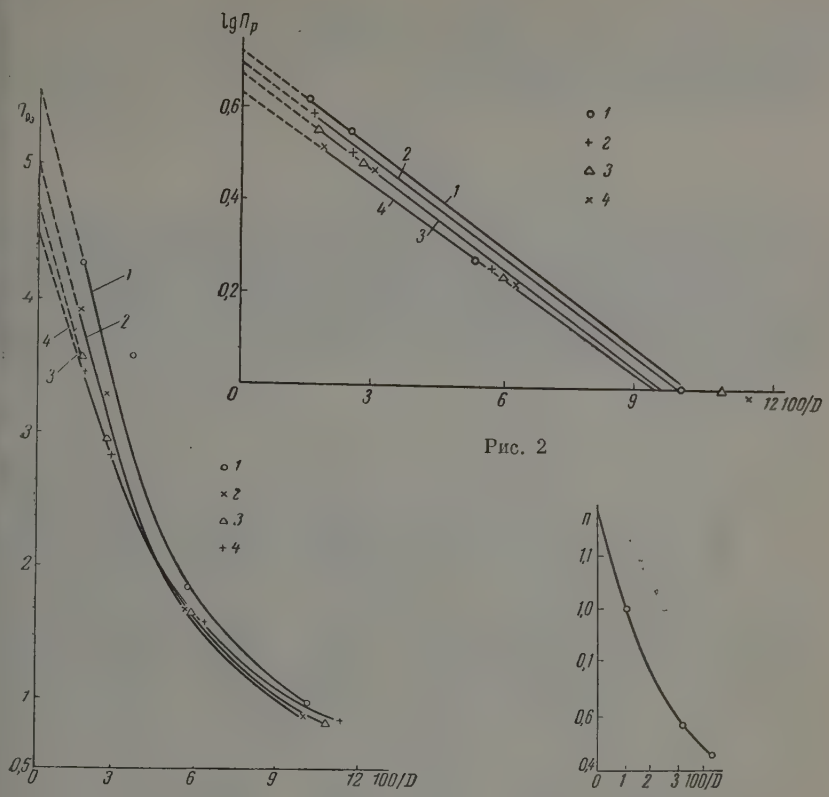


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

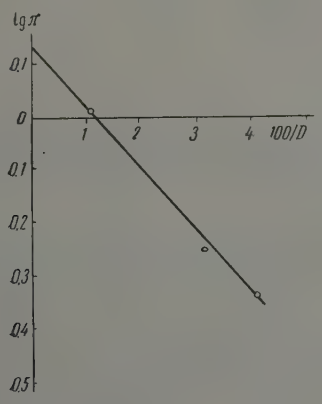


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость числа Писаржевского от величины обратной диэлектрической проницаемости среды для хлористого водорода, по данным [5]: *1* — 15; *2* — 25; *3* — 35 и *4* — 45°С

Рис. 2. Линейная, экспериментально полученная зависимость логарифмов числа Писаржевского от $1/D$ среды для хлористого водорода: *1* — 15; *2* — 25; *3* — 35; *4* — 45°С

Рис. 3. Кривая зависимости числа Писаржевского от $1/D$ в спиртах, по данным [7]

Рис. 4. Линейная зависимость логарифмов числа Писаржевского от $1/D$ для бромистого диэтилаллилфениламмония

Из уравнений (6), (7) следует, что логарифмы числа $\Pi_р$ должны находиться в линейной зависимости от обратной величины диэлектрической постоянной среды.

Уравнение (6) позволяет определить значение Π_u и k. Исходя из уравнения (5), можно написать:

$$\lambda_0 = \frac{\Pi_u e^{-k\frac{1}{D}}}{\eta}. \tag{8}$$

Для проверки изложенных здесь положений обратимся к литературным данным [5] по исследованию электропроводности хлористого водорода в диоксано-водных смесях в интервале диэлектрической проницаемости среды 64—10, которые приведены также в книге Харнед [6].

Результаты проверки уравнений (5) и (8) по данным (5) для 15, 25, 35 и 45° С приведены в таблице.

t, °С	% диоксана	D	$100\cdot\eta$	$\lambda_{0э}$	$\Pi_э$	$\Pi_т$	$\lambda_{0т}$	$\lambda_{0т}/\lambda_{0э}$
15	20	64,01	1,68	250,7	4,234	4,292	253,6	1,01
	45	40,70	2,453	146,7	3,599	3,678	149,9	1,03
	70	18,72	2,483	74,5	1,850	2,235	90,0	1,21
	82	10,1	2,106	47,2	1,017	1,002	48,3	1,02
25	20	60,79	1,292	302,7	3,91	3,86	300	0,99
	45	38,48	1,837	180,2	3,31	3,34	180,19	0,995
	70	17,69	1,918	93,1	1,77	2,0	102,3	1,1
	82	9,53	1,671	57,5	0,961	0,94	56,0	0,98
35	20	57,63	1,017	354,2	3,602	3,6042	358,6	1,01
	45	36,37	1,430	216,5	3,095	3,112	217,6	1,00
	70	16,72	1,522	112,4	1,750	1,876	123	1,09
	82	9,06	1,356	69,6	0,9438	0,94	70,2	1,01
45	20	54,83	0,8243	406,0	3,330	3,350	397,2	0,97
	45	34,39	1,142	253,6	2,896	2,846	248,6	0,98
	70	15,80	1,232	131,6	1,625	1,632	134,1	1,02
	82	8,62	1,117	88,3	0,9639	1,01	102,7	1,16

Значения λ_0 и Π с индексом «э» относятся к экспериментально полученным Оуэном и Уотерсом [5], те же значения с индексом «т» соответствуют вычисленным нами по уравнениям (6)—(8). Значения констант уравнения (6) получены из рис. 1 и 2.

Предложенная нами функция может быть подтверждена также на солях с катионами большого размера, для которых уравнение Стокса считается более применимым.

В качестве примера обратимся к данным [7]. Кривая зависимости $\Pi_э = f(1/D)$, построенная по данным [7], приведена на рис. 3. Кривая зависимости $\lg \Pi = f(1/D)$ показана на рис. 4. Найденное из рис. 4 значение $\lg \Pi_u = 0{,}13$; следовательно, $\Pi_u = 10^{-0{,}13} = 1{,}35$. Значение $k = \operatorname{tg} f$ из рис. 4 получается равным 10,62. Следовательно, для раствора этой соли уравнение (5) будет иметь вид

$$\Pi_т = 10^{0{,}13} \cdot 10^{-10{,}62\frac{1}{D}}.$$

Вычисленные по этому уравнению значения Π и λ_0 удовлетворительно овпадают с экспериментальными. Как видно из рис. 3 и 4, и в данном лучае наличие экспоненциальной зависимости числа Π от величины братной диэлектрической проницаемости среды подтверждается. Положе- ие Вальдена [8] о том, что $\lambda_0\eta = \text{const}$ приведенными данными [5,7] не одтверждается.

Выводы

1. Предложена экспоненциальная зависимость произведения электро- роводности на вязкость от D среды.

2. Наличие этой зависимости подтверждается данными исследования 5] по электропроводности диоксано-водных растворов хлористого водо- ода, а также данными работы [7] для четырехзамещенной аммониевой оли в метиловом и этиловом спиртах и воде.

Украинская академия сельскохозяйственных наук Киев

Поступила 16.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

Я. Ф. Меженный, Ж. общ. химии, **26**, 2127, 1956.
Л. Писаржевский и Н. Лемке, ЖРХО, **37**, 492, 1905.
Н. Лемке, ЖРФХО, **37**, 1134, 1905.
Л. Писаржевский, А. Шаповаленко, ЖРФХО, **42**, 905, 1910.
B. Owen and Woters, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2371, 1938.
Г. Харнед и В. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, гл. 11, ИИЛ, Москва, 1952.
А. Н. Бурмистрова, Характер диссоциации солей четырехзамещенного аммония в неводных растворителях (Фонд рукописей публичной библиотеки АН УССР).
P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, **1**, 113, 1924.

ON THE DEPENDENCE OF λ_0 ON η AND D OF THE MEDIUM

Ya. F. Mezhennyĭ (Kiev)

Summary

An equation is presented for the exponential relation between the Pisarzhevsky umbers ($\Pi = \lambda_0\eta$) and the reciprocal value of the dielectric constant of the mediums: $_p = \Pi_u \cdot e^{-k\frac{1}{D}}$ (1). Based on this relation the possibility has been suggested of pre- cting the values for the limiting equivalent electroconductivity (λ_0) from the equation $_0 = \frac{\Pi_u \cdot e^{-k\frac{1}{D}}}{\eta}$ (2). The existence of these relationships in the interval of dielectric onstant values for dioxane-water media of 80 (water) to 10 (82% dioxane) is revealed the extensive experimental data of Owen and Waters on the electroconductivity of ater-dioxane solutions of hydrogen chloride for the temperatures 15, 25, 35, 45°. A omparison has been made of the values of ($\lambda_{от}$), calculated by us, and of the data of wen and Waters ($\lambda_{оэ}$) obtained experimentally. It has been shown that for all values the dielectric constant and for all temperatures $\lambda_{от} / \lambda_{оэ} \approx 1$. This proves the vali- ity of the exponential equation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 5

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. В. Токарев и С. С. Спасский

Константы сополимеризации для обычных мономерных систем могу быть определены по дифференциальному, если глубина реакции невелика или по интегральному полному уравнению состава сополимеров Майо и Льюиса [1]. Для систем, у которых соотношение компонентов мало ме няется в ходе реакции сополимеризации, может быть применено прибли женное уравнение А. Д. Абкина и С. С. Медведева [2].

Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономе рами отличается от сополимеризации обычных мономерных систем тем что в данном случае одним из компонентов сополимеризации является высокомолекулярное соединение, отделение которого от сополимера за труднено. В процессе реакции сополимеризации не все двойные связи по лиэфира реагируют, часть из них переходит в сополимер в неизмененно виде. Эти особенности необходимо учитывать при разработке метода опре деления констант сополимеризации.

Гордон с сотрудниками [3] для определения констант сополимеризаци метилметакрилата с этиленгликольфумаратом применил дифференциаль ное уравнение состава сополимеров и поэтому определенные ими кон станты характеризуют реакцию сополимеризации на начальной стади

Целью данной работы являлось исследование возможности примене ния полного интегрального уравнения состава сополимеров Майо и Льюи са для определения констант сополимеризации ненасыщенных полиэфиро с винилпроизводными на примере системы поли-1,3-бутиленгликольфума рат — стирол.

Экспериментальная часть

Поли-1,3-бутиленгликольфумарат получался поликонденсацией малеиновог ангидрида с 1,3-бутиленгликолем. Конденсация проводилась в колбе в атмосфер азота при 120° С в течение 2 час. и при 190° С до кислотного числа 40—43.

Как известно [5, 6], в этих условиях малеиновые связи изомеризуются в фума ровые.

Полученный полиэфир переосаждался из бензольного раствора петролейны эфиром и сушился в вакуумсушильном шкафу до постоянного веса при 40° С. Посл очистки полиэфир имел следующую характеристику: кислотное число 42,2; d_4^{20} 1,223 n_D^{20} 1,5000; число омыления — 625; $\eta_{уд}$—0,1246.

Малеиновый ангидрид и 1,3-бутиленгликоль очищались от примесей вакуумн перегонкой. После очистки малеиновый ангидрид имел т. пл. 53° С; содержание ма леинового ангидрида составило 99,94% (определено бромированием).

Очищенный 1,3-бутиленгликоль имел n_D^{20} 1,4402, d_4^{20} 1,0070; молекулярную рефра цию $MR_{выч}$ = 23,722; $MR_{найд}$ = 23,646. Стирол очищался от инициатора пр мывкой 20%-ным раствором NaOH, сушился хлористым кальцием и перегонялся вакууме при 20 *мм* рт. ст. Очищенный стирол имел d_4^{20} 0,9064; n_D^{20} 1,5462

Сополимеризация проводилась в стеклянных запаянных ампулах, в атмосфер азота, в ультратермостате при 60° ± 0,1° С с инициатором перекисью бензоила (0,0 вес.%). Через заданные промежутки времени ампулы вынимались из термостат и замораживались жидким азотом. Отделение образовавшегося сополимера от непр реагировавших продуктов проводилось путем избирательного растворения ацетоно

Для выделения сополимера содержимое ампулы по окончании реакции обраб тывалось ацетоном. Для предотвращения полимеризации вводился гидрохинон количестве 0,1 вес.%. После удаления раствора через взвешенный стеклянный фильт

нерастворившийся сополимер неоднократно промывался ацетоном до тех пор, пока добавление в растворитель воды больше не давало помутнения.

Ацетон от полиэфира отгонялся в вакууме. После отгонки ацетона полиэфир обрабатывался петролейным эфиром для удаления остатков стирола и сушился в вакуумсушильном шкафу при 50° С.

Число прореагировавших звеньев полиэфира определялось по формуле [4]:

$$x = \frac{a\delta_{п} + b\delta_{м_2} - \delta_{с}}{p_{м_2}}, \qquad (1)$$

где x — весовая доля прореагировавших звеньев полиэфира в сополимере; a, $в$ — весовая доля винилпроизводного и полиэфира в сополимере; $\delta_{п}$, $\delta_{м_2}$, $\delta_{с}$ — удельные объемы полимера винилпроизводного, полиэфира и сополимера; $p_{м_2}$ — удельная усадка звена полиэфира.

Плотности полиэфира и полистирола определялись в пикнометрах с использованием в качестве дополняющей жидкости бутилового спирта, для сополимеров и полистирола, и воды — для полиэфира.

Полистирол был получен блочной полимеризацией стирола при 60° С с перекисью бензоила в качестве инициатора в количестве 0,1 вес.%. Очистка полистирола проводилась четырехкратным переосаждением из бензольного раствора метанолом.

Таблица 1

Показатели	Синтезированный полистирол	Полистирол, описанный в [7]
Средний мол. вес	110 000	80 000
d_4^{20}	1,0597	1,054
$\delta_{п}$	0,9437	0,9486
n_D^{20}	0,5938	1,5912

В табл. 1 дана характеристика полученного полистирола в сравнении с полистиролом, описанным в литературе [7].

Состав сополимеров определялся микроанализом на кислород. Изменение молярного объема полиэфира при сополимеризации было принято равным изменению молярного объема диэтилфумарата, которое определено из характеристики сополимера диэтилфумарата и стирола [4]. Величина усадки молярного объема диэтилфумарата при полимеризации была найдена равной 16,7, отсюда удельная усадка поли-1,3-бутиленгликольфумарата $P_{м_2} = \frac{16,7}{170} = 0,0982$, где 170 — молекулярный вес звена полиэфира.

Для системы поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол число прореагировавших звеньев полиэфира будет определяться согласно (1) уравнением:

$$x = \frac{0,9437 \cdot a + 0,8176 \cdot b - \sigma_{с}}{0,0982}. \qquad (5)$$

Для определения констант сополимеризации были проведены опыты с различным исходным соотношением компонентов и с отбором проб на разной глубине превращения. В табл. 2 приведены результаты исследования.

Результаты опытов показали, что с увеличением глубины реакции несколько повышается содержание стирола в сополимере. Однако увеличение относительного количества стирола в сополимере ограничивается некоторым пределом (11—12 вес.%), и дальнейшее увеличение глубины реакции не влияет значительно на состав сополимера.

Несмотря на наличие в сополимере большого числа непрореагировавших двойных связей, сополимер отличается инертностью.

Для проверки реакционной способности сополимера было поставлено два опыта. В первом опыте очищенный трехмер был выдержан при 60° С в течение 60 дней. За это время ни показатель преломления, ни плотность его не изменились (табл. 3).

Во втором опыте измельченный сополимер был помещен вместе со стиролом в ампулу, туда же была введена перекись бензоила в количестве 0,01%, ампула была заполнена азотом и запаяна. После нагревания в те-

Таблица 2

Сополимеризация поли-1,3-бутиленгликольфумарата со стиролом

(катализатор — перекись бензоила — 0,01 вес. % от исходной смеси, температура 60°С)

Исходное соотношение (мол. %)		Время реакции, мин.	Глубина реакции, вес. %	Состав сополимера, %				% прореагировавших звеньев в сополимере	d_4^{20} сополимера
				молярные		весовые			
полиэфир	стирол			полиэфир	стирол	полиэфир	стирол		
41,48	58,52	30	3,00	89,17	10,83	93,00	7,00	—	—
41,48	58,52	45	8,55	89,00	11,00	92,75	7,25	39,00	1,2642
41,48	58,52	45	8,45	87,60	12,40	91,93	8,07	40,30	1,2636
41,48	58,52	60	11,00	85,02	14,98	90,55	9,45	41,18	1,2620
41,48	58,52	90	20,12	83,28	16,77	88,84	11,16	40,03	1,2603
41,48	58,52	80	23,58	81,50	18,50	88,14	11,86	44,60	1,2595
51,05	48,96	45	17,56	87,79	12,21	92,00	8,00	40,27	1,2636
51,05	48,96	45	17,88	87,37	12,62	91,76	8,24	40,35	1,2632
51,05	48,96	60	21,46	86,67	13,33	39,78	10,22	42,60	1,2612
51,05	48,96	90	27,22	83,52	16,48	89,25	10,75	43,15	1,2605
51,05	48,96	90	31,82	81,80	13,20	88,00	12,00	43,38	1,2592
51,05	48,96	45	12,30	86,90	13,11	91,52	8,48	40,40	2,2626
51,05	48,96	60	16,97	85,69	14,31	90,72	9,28	41,45	1,2622
51,05	48,96	90	23,24	84,50	15,50	89,90	10,10	41,07	1,2614
51,05	48,96	90	22,70	84,47	15,53	89,91	10,09	42,52	1,2614
51,05	48,96	120	30,60	80,00	20,00	87,08	12,92	43,10	1,2592
51,05	48,96	120	27,67	80,62	19,38	87,42	12,58	43,08	1,2600
63,52	36,48	30	14,24	89,47	10,53	93,00	7,00	39,22	1,2648
63,52	36,48	45	17,84	89,53	10,47	93,30	6,70	38,80	1,2650
63,52	36,48	45	18,78	89,00	11,00	92,75	7,25	39,44	1,2646
63,52	36,48	60	20,53	88,38	11,62	92,00	8,00	40,27	1,2637
63,52	36,48	90	26,67	86,95	13,05	91,63	8,37	40,52	1,2633
63,52	36,48	90	28,20	86,75	13,25	91,50	8,50	40,62	1,2630
63,52	36,48	120	34,26	84,47	15,15	89,82	10,18	42,72	1,2610
55,00	45,00	30	9,51	88,58	11,42	91,73	8,27	40,55	1,2634
55,00	45,00	30	9,13	85,26	14,77	90,38	9,62	42,16	1,2620
55,00	45,00	45	13,42	86,02	13,98	92,05	7,95	40,18	1,2636
55,00	45,00	60	18,06	84,16	16,64	89,66	10,34	42,75	1,2612
55,00	45,00	60	18,55	83,86	16,14	89,54	10,46	39,86	1,2611
55,00	45,00	90	20,75	84,75	84,33	15,67	10,20	42,59	1,2612
55,00	45,00	90	23,75	84,58	15,42	90,00	10,00	42,10	1,2612
55,00	45,00	120	31,36	83,64	16,36	89,30	10,70	43,55	1,2610
55,00	45,00	120	28,00	84,64	15,36	38,83	11,17	43,85	1,2609
67,31	32,69	30	11,10	89,24	10,26	93,26	6,74	38,40	1,2650
67,31	32,69	30	12,23	89,47	10,53	93,38	6,62	38,44	1,2651
67,31	32,69	45	17,86	89,22	10,78	93,14	6,86	38,90	1,2648
67,31	32,69	45	18,90	89,22	10,81	93,08	6,92	38,87	1,2646
67,31	32,69	60	24,28	87,00	13,00	91,62	8,38	40,76	1,2634
67,31	32,69	120	37,14	83,80	16,80	89,00	11,00	43,25	1,2600
67,31	32,69	120	35,71	83,85	16,15	90,00	10,00	41,86	1,2614
29,42	60,58	60	3,85	86,88	13,12	91,56	8,44	40,52	1,2631
29,42	70,58	100	9,64	84,63	15,37	89,90	10,10	43,56	1,2614
29,42	70,58	100	8,80	80,61	19,39	87,45	12,55	43,14	1,2600
29,42	70,58	120	12,93	80,32	19,68	87,12	12,88	43,62	1,2596
29,42	70,58	150	17,50	80,70	19,30	87,25	12,25	45,22	1,2580
31,49	68,51	120	9,30	84,43	15,57	90,96	9,04	41,20	1,2520

Таблица 3

Образец	n_D^{20}	d_4^{20}
Трехмер до выдержки	1,534	1,2643
Трехмер после 60 дней выдержки при 60°С	1,534	1,2646

чение 5 час. при 60° С и отмывки полистирола дихлорэтаном привес составил 2%. В табл. 4 приведена характеристика исходного полиэфира и полиэфира, выделенного из продуктов реакции.

Из таблицы видно, что полиэфир, выделенный из продуктов реакции, не отличается от полиэфира, взятого для сополимеризации. Это показывает, что промежуточных растворимых продуктов в процессе реакции не образуется.

Как видно из таблицы 2,в реакции сополимеризации участвует только часть двойных связей полиэфира, а остальные переходят в сополи-

Таблица 4

Наименование	Кислотное число	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Число омыления
Исходный полиэфир	42,5	0,1245	625
Полиэфир, выделенный из растворимой части реакционной смеси	43	0,1180	630
	41,9	0,1274	634
	43,2	0,1190	633
	44,0	0,1155	637
	43,8	0,1262	624
	41,8	0,1157	630
	42,8	0,1182	628

Таблица 5

Константы реакции сополимеризации поли-1,3-бутиленгликольфумарата со стиролом при различной глубине превращения

Состав смеси с учетом непрореагировавших двойных связей полиэфира, перешедших в сополимер (мол. доли)				Глубина превращения, %	Константы реакции сополимеризации
исходный		наличный			
полиэфир	стирол	полиэфир	стирол		
0,1589	0,8411	0,1219	0,8278	9,30	$r_1 = 3,05 \pm 0,35$; $r_2 = 0,02 \pm 0,02$
0,3347	0,6653	0,2791	0,6446	12,30	
0,3311	0,6689	0,2882	0,6521	9,51	
0,3545	0,6455	0,3128	0,6270	9,13	
0,4410	0,5590	0,3823	0,5415	11,10	
0,4416	0,5584	0,3785	0,5364	12,23	
0,1512	0,8488	0,1192	0,8328	9,30	
0,1444	0,8556	0,1056	0,8350	12,93	
0,3290	0,6710	0,2684	0,6487	13,42	
0,3480	0,6520	0,2686	0,6200	16,97	$r_1 = 3,05 \pm 0,35$; $r_2 = 3,025 \pm 0,025$
0,4022	0,5978	0,3130	0,5684	17,84	
0,4056	0,5944	0,3338	0,5708	14,24	
0,4441	0,5559	0,3488	0,5253	17,86	
0,1616	0,8384	0,1039	0,8078	17,50	
0,2367	0,7633	0,1583	0,7120	20,12	$r_1 = 2,95 \pm 0,5$; $r_2 = 0,035 \pm 0,035$
0,3404	0,6596	0,2450	0,6178	20,75	
0,3460	0,6540	0,2409	0,6083	22,70	
0,4062	0,5938	0,3109	0,5628	18,78	
0,4116	0,5884	0,3073	0,5494	20,53	
0,4442	0,5558	0,3435	0,5230	18,90	
0,2402	0,7598	0,1551	0,7053	23,58	$r_1 = 3,0 \pm 0,35$; $r_2 = 0,03 \pm 0,03$
0,3100	0,6900	0,1910	0,6343	27,22	
0,3494	0,6506	0,2201	0,5930	27,67	
0,3420	0,6580	0,2375	0,6083	23,24	
0,4134	0,5866	0,2775	0,5346	26,67	
0,4559	0,5441	0,3309	0,4972	24,28	
0,3112	0,6888	0,1735	0,6170	31,82	$r_1 = 3,0 \pm 0,4$; $r_2 = 0,03 \pm 0,03$
0,3472	0,6528	0,2015	0,5865	31,36	
0,3494	0,6506	0,2073	0,5835	30,60	
0,3490	0,6510	0,2190	0,5906	28,00	
0,4144	0,5856	0,2714	0,5305	28,20	
0,4636	0,5364	0,2700	0,4534	35,70	

мер без изменения. Очевидно, при образовании сшитых молекул часть двойных связей полиэфира блокируется. Отсюда следует, что при расчете констант сополимеризации необходимо вводить поправку на блокированные двойные связи полиэфира. Такая поправка будет несколько искажать описание начальной стадии реакции, однако можно предполагать, что ошибка не будет выходить за пределы точности определения констант сополимеризации. По данным табл. 2 был проведен расчет констант сополимеризации r_1 и r_2 по графическому методу при помощи полного интегрального уравнения состава сополимеров Майо и Льюиса.

Исходные и наличные концентрации сополимеров были пересчитаны с учетом числа прореагировавших двойных связей полиэфира в сополимере.

Результаты расчетов контант сополимеризации приведены в табл. 5.

Из таблицы видно, что величины, рассчитанные по интегральному уравнению Майо и Льюиса для различных глубин, имеют близкие значения. Следовательно, это уравнение может быть использовано для расчета констант сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винилпроизводными при условии введения соответствующих поправок в составе реакционной смеси. Для системы поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол были получены следующие значения констант сополимеризации: $r_1 = 3{,}0 \pm 0{,}4$; $r_2 = 0{,}03 \pm 0{,}03$.

Значения констант показывают, что радикал $M^{\cdot}_1$ полиэфира быстрее реагирует со своим мономером, чем со стиролом, а радикал стирола $M^{\cdot}_2$ преимущественно реагирует с ненасыщенными эфирными звеньями полиэфира. Такое поведение стирола в условиях реакции сополимеризации с ненасыщенным полиэфиром, очевидно, обусловлено появлением в этом случае дополнительных стерических препятствий, вызванных наличием поперечных связей.

Авторы выражают большую благодарность В. В. Коршаку за ценные указания, сделанные при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Доказана применимость интегрального уравнения Майо и Льюиса для расчета констант сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винилпроизводными при условии введения поправки в состав реакционной смеси на двойные связи полиэфира, которые без изменения переходят в сополимер.

2. Определены константы сополимеризации для системы поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступила
6.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. А. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
3. M. Gordon, B. M. Grieweson, M. Millan, J. Polimer Sci., 18, 497, 1955.
4. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
5. Batzer, B. Mohr, Macromol. Chem., 8, 217, 1953.
6. T. E. Bockstahler, J. A. Brown, J. Rosenthal, Industr. and Engng. Chem., 46, 1693, 1954.
7. «Plastics Scientific a. Technological», L., 1946, стр. 339.

THE COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS AND VINYL MONOMERS

II. DETERMINATION OF THE COPOLYMERIZATION CONSTANTS

A. V. Tokarev and *S. S. Spasskii* (*Sverdlovsk*)

Summary

The Mayo and Lewis integral equation has been shown to hold for calculating the copolymerization constants of unsaturated polyesters and vinyl derivatives provided the composition of the reaction mixture is corrected for the double bonds of the polyester entering the copolymer without change. The copolymerization constants have been determined for the systems poly-1,3-butyleneglycolfumarate — styrene:

$$r_1 = 3.0 \pm 0.4; \quad r_2 = 0.03 \pm 0.03.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

РОЛЬ ЗАКАЛКИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ОКИСИ АЗОТА. I

А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин

Реакция образования окиси азота из элементов привлекает внимание ученых уже более 150 лет. Многие исследователи неоднократно наблюдали образование окиси азота при горении, и в последние десятилетия делались неоднократные попытки технического использования этой реакции с целью получения азотной кислоты.

Образование окиси азота исследовалось в пламенах горелок различных конструкций, при взрывах газовых смесей в различного рода сосудах, в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, в различного рода специальных аппаратах. Конечной целью многих исследований являлось нахождение оптимального режима реакции, при котором выход окиси азота позволил бы найти условия для технического ведения процесса. Все эти опыты, часть из которых ставилась в широком масштабе, дали в смысле технического применения отрицательный результат.

Несмотря на то, что эти исследования обогатили литературу большим количеством фактического материала, кинетика этой реакции долгое время оставалось неясной. Наряду с представлениями о чисто термической природе, выдвигались концепции об индуцированном характере реакции, который так или иначе связывался с химизмом процесса горения.

Лишь в результате широко поставленных исследований Н. Н. Семенова, Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова, Д. А. Франк-Каменецкого [1] были найдены кинетические закономерности реакции, показан ее цепной механизм и дано выражение для скорости реакции. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий показали решающую роль закалки, т. е. режима охлаждения, который определяет содержание окиси азота в продуктах горения. Этими авторами дана строгая теория закалки для режима охлаждения, подчиняющегося закону $dT/dt = -\alpha T^2$.

Возможность количественного подхода к процессу закалки, т. е. к торможению реакции путем охлаждения, в настоящей работе рассматривается также на примере реакции синтеза окиси азота. Однако явления, связанные с закалкой, имеют более общее значение и выходят за рамки одной реакции. В то же время весь круг вопросов, относящихся к закалке, освещен в литературе далеко не достаточно, и даже имеющиеся экспериментальные данные по образованию окиси азота при горении не рассмотрены с единой точки зрения.

В настоящей работе сделана попытка на примере реакции синтеза окиси азота изложить физический смысл закалки и показать роль, которую играет скорость охлаждения продуктов горения.

Исследование реакции синтеза окиси азота из элементов

$$O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO - 43\ ккал \qquad (1)$$

показывает, что при обычных температурах равновесие практически нацело сдвинуто влево. Заметные количества окиси азота (~ 1% в случае стехиометрической смеси) образуются лишь при температуре ~ 2000° K. С дальнейшим повышением температуры равновесное содержание NO возрастает. Однако не только чисто термодинамические соображения заставляют применять высокие температуры при исследовании этой реакции. Согласно данным Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [1] энергия активации реакции синтеза составляет 129 *ккал*. Поэтому при низких температурах скорость реакции оказывается чрезвычайно малой, и для наблюдения реакции приходится применять температуры, близкие к температурам горения. В связи с этим понятно желание, которое руководило многими исследователями, сочетать реакцию синтеза NO с реакцией горения. Последнее казалось тем более естественным, что, как это неоднократно многими наблюдалось при горении и взрывах горючих смесей, содержащих азот и избыток кислорода, всегда образуются окислы азота.

Рассмотрим образование окиси азота при взрыве или горении газовой смеси. С чисто тепловой точки зрения процесс горения можно раз-

делить на две стадии. Первая стадия связана с самой реакцией горения и сопровождается повышением температуры за счет теплоты сгорания; вторая — охлаждение продуктов горения до температуры окружающей среды. Если в смеси наряду с основными компонентами, участвующими в реакции собственно горения, присутствуют азот и избыточный, по отношению к горючему, кислород, то всякое изменение температуры смеси будет непрерывно изменять величину равновесной концентрации окиси азота [NO] по реакции (1). Это вызовет в первой стадии — при повышении температуры — течение реакции в сторону образования NO, и во второй — при охлаждении — обратную реакцию разложения. Однако концентрации исходных и конечных продуктов этой реакции в условиях системы с непрерывно меняющейся температурой не будут равны равновесным значениям, определяемым константой равновесия. В области относительно низких температур, в которой скорость реакции (1) мала, будет иметь место отставание мгновенной концентрации окиси азота от ее равновесной величины. При высоких температурах, когда скорость реакции достаточно велика, концентрация NO будет приближаться к равновесному значению.

Проследим образование окиси азота на схеме. Пусть кривая *1* (рис. 1) обозначает изменение температуры газа при взрыве или горении во времени. Левая часть кривой до максимума отражает развитие реакции горения и связанное с этим повышение температуры. Правая часть кривой представляет охлаждение продуктов горения. Вид кривой и высота максимума определяются режимом горения, составом смеси, условиями охлаждения продуктов горения. Кривая *2* изображает равновесную концентрацию окиси азота, отвечающую мгновенному значению температуры. Максимумы кривых *1* и *2* совпадают во времени.

Примем, что скорость реакции образования окиси азота при $T < T_1$ мала, а при $T > T_2$ — велика. Тогда до момента времени t_1 образование NO почти не будет иметь места, и ее концентрация останется практически близкой к нулю. В то же время, начиная с момента t_2, где скорость реакции велика, концентрация NO будет приближаться к равновесной величине. В интервале между T_1 и T_2, что соответствует интервалу времени t_1—t_2, концентрация NO будет принимать промежуточные значения.

Во второй стадии процесса, при охлаждении, имеет место обратная картина. До тех пор пока температура смеси остается большей T_2, концентрация NO практически равна равновесной. При дальнейшем понижении температуры и падении скорости реакции концентрация NO будет все более отклоняться от равновесной величины, превышая последнюю по абсолютному значению и, начиная с T_1, останется практически постоянной. В этом собственно заключается суть явления, которое в литературе известно как закалка. Существенно отметить, что закалка имеет место только во второй стадии процесса, т. е. при охлаждении, и содержание NO в охлажденных продуктах при таком режиме горения полностью определяется законом охлаждения. На рис. 1 кривая *3* отражает изменение концентрации окиси азота в подобных условиях. Закалка осуществляется в интервале t_3—t_4. При таком режиме горения выход NO лимитирует стадия охлаждения, и этот режим мы в дальнейшем будем называть режимом закалки.

На схеме рис. 1 для наглядности и простоты принято, что граничные температуры T_1 и T_2 для прямой и обратной реакции (т. е. при росте и понижении температуры) одинаковы. В действительности интервал температур T_1—T_2 для обеих реакций лежит в различных температурных границах. Принятое допущение облегчает чтение чертежа и не меняет принципиальной стороны явления.

В рассмотренной схеме максимальная температура $T_м$ превышала T_2, и, как мы приняли, концентрация NO в интервале t_2— t_3 оставалась близкой к равновесному значению. Если при горении максимальная температура окажется ниже T_2 (но выше T_1), то в этих условиях концентрация

NO в течение первой стадии процесса составит лишь некоторую долю от равновесной и, даже в ходе охлаждения, при температуре T_1 содержание NO все еще может оказаться ниже равновесной величины. Иначе говоря, в условиях с относительно низкой температурой горения выход NO лимитируется первой стадией процесса. Схематически это изображено на рис. 2.

Наконец, если максимальная температура в опыте не достигает T_1, то согласно принятым нами допущениям в таких условиях образование NO вовсе не будет иметь места.

Таким образом, при достаточно высоких температурах горения ($T_м > T_2$) выход NO лимитирует стадия охлаждения, тогда как при относительно низких температурах ($T_м < T_2$) лимитирующей стадией может оказаться первая стадия — нагревание. Заметим также, что образование NO возможно только при работе с бедными смесями, так как в противном случае кислород в процессе горения полностью расходуется. По этой причине равновесная концентрация [NO] определится только избытком кислорода над стехиометрическим соотношением по горючему.

На разобранных выше схемах мы проследили образование NO применительно к условиям горения. В действительности реакция горения играет лишь роль источника тепла, и поэтому все сказанное в полной мере относится также и ко всяким иным процессам, когда имеет место нагревание и последующее охлаждение газовой смеси. В качестве хорошего примера можно привести опыты по продувке азото-кислородной смеси (воздуха) через печь. Известно, что в этом заключался первый технический метод получения окислов азота — метод Биркеланда и Эйде [2].

Выше, при рассмотрении схемы рис. 1, мы дали чисто качественную картину закалки. Для более четкой формулировки режима закалки рассмотрим соотношение между скоростью реакции распада окиси азота $w_2 = d(\mathrm{NO})/dt$ и скоростью изменения равновесной концентрации $d\,[\mathrm{NO}]/dt$ на различных стадиях в процессе охлаждения продуктов реакции. При этом будем рассматривать только такой режим, при котором максимальная температура $T_м > T_2$, поскольку именно в этом случае закалка является лимитирующей стадией.

Подобно тому, как мы поступали выше при рассмотрении схемы рис. 1, разобьем стадию охлаждения на три зоны, положив в основу такой разбивки соотношение между w_2 и $d\,[\mathrm{NO}]/dt$. Тогда для первой зоны, которую выберем в температурных границах от $T_м$ до T_2, имеем

$$w_2 > \frac{d\,[\mathrm{NO}]}{dt}. \qquad (2)$$

На рис. 1 эта зона расположена между ординатами при t' и t_3, и внутри нее должно близко выполняться равенство $(\mathrm{NO}) \approx [\mathrm{NO}]$.

Второй зоной назовем всю ту область, для которой $T < T_1$. На схеме вторая зона расположена правее ординаты t_4 и характеризуется такими малыми значениями скорости реакции, что всегда выполняется неравенство

$$w_2 < \frac{d\,[\mathrm{NO}]}{dt}. \qquad (3)$$

На этой стадии охлаждения, во второй зоне, окись азота практически не распадается, и, следовательно, должно выполняться условие $(\mathrm{NO}) > [\mathrm{NO}]$. Эта стадия охлаждения характеризуется как послезакалочный режим.

Промежуточную область между зонами *I* и *II*, расположенную в интервале $T_2 - T_1$ (или по времени от t_3 до t_4), определим как третью зону. Закалка осуществляется именно внутри этой третьей зоны. Здесь же внутри третьей зоны знак неравенства (2) меняется на обратный, так что при некоторой температуре $T_к$ строго выполняется равенство:

$$w_2 = \frac{d\,[\mathrm{NO}]}{dt}. \qquad (4)$$

В пределе при $T_2 \to T_к$ и $T_1 \to T_к$ третью зону можно рассматривать как границу между I и II зонами, для которой строго фиксирован некоторый момент времени $t_к$, равно как и некоторая температура $T_к$. Именно при температуре $T_к$, когда неравенство (2) меняет знак, осуществляется закалка. Следовательно, выражение (4), которое справедливо только при некоторой температуре $T_к$, характеризует режим закалки. В действительности, конечно, закалка осуществляется в некотором интервале температур $T_2 - T_1$ и в этом смысле $T_к$ нужно рассматривать лишь как некоторую эффективную характеристику критической температуры закалки. Заменив переменные в выражении (4) и положив $\varphi = dT/dt$, имеем

$$\text{при } T = T_к \quad w_2 = \varphi \frac{d[\mathrm{NO}]}{dT}. \tag{5}$$

В таком виде уравнение, определяющее режим закалки, позволяет выяснить физический смысл каждого сомножителя. w_2 — как скорость

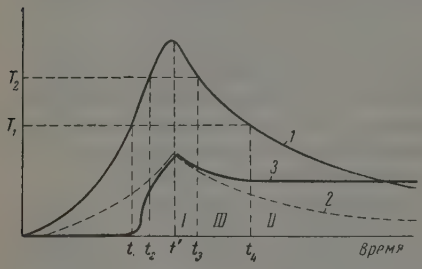


Рис. 1. Схема образования окиси азота в пламенах. Содержание NO в холодных продуктах лимитируется скоростью охлаждения

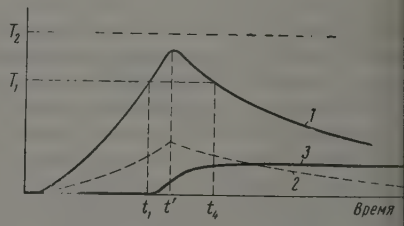


Рис. 2. Схема образования окиси азота в пламенах. Содержание NO в холодных продуктах лимитируется скоростью реакции

реакции разложения окиси азота, определяется чисто кинетическими параметрами; $d[\mathrm{NO}]/dT$ есть температурная зависимость равновесной концентрации окиси азота, определяется константой равновесия и никак не связана с кинетикой реакции; φ есть скорость изменения температуры или, точнее, скорость охлаждения и определяется режимом теплоотвода в условиях эксперимента. Легко видеть, что изменение φ меняет критическую температуру $T_к$, или, иначе говоря, каждому значению $T_к$ отвечает определенное критическое значение $\varphi_к$. Таким образом, (5) представляет зависимость между критическими значениями $\varphi_к$ и $T_к$, определяющими режим закалки. Для характеристики режима закалки достаточно знание одной из этих величин. Естественно, что чем выше $\varphi_к$, тем при более высоких значениях $T_к$ происходит торможение реакции.

Если функции w_2 и $d[\mathrm{NO}]/dT$ известны, то численные значения $\varphi_к$ и $T_к$ могут быть найдены для любых условий эксперимента. Такая возможность имеется для рассматриваемой реакции синтеза окиси азота. С этой целью воспользуемся выражением для скорости реакции, приведенным в монографии Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [1]:

$$w_2 = \frac{d(\mathrm{NO})}{dt} = \frac{5 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\mathrm{O_2}}} e^{-86000/RT} \left\{ \mathrm{O_2N_2} \frac{64}{3} e^{-43000/RT} - (\mathrm{NO})^2 \right\}. \tag{6}$$

Здесь $\mathrm{O_2}$, $\mathrm{N_2}$ и (NO) — мгновенные концентрации компонентов, выраженные в *моль/л*, время выражено в секундах. В скобках стоит разность квадратов

равновесной

$$[NO] = 8\sqrt{\frac{O_2N_2}{3}}\, e^{-43000/2RT} \qquad (7)$$

и мгновенной концентрации окиси азота.

Дифференцируя последнее выражение по T, находим

$$\frac{d[NO]}{dT} = \frac{10^5\sqrt{O_2N_2}}{RT^2}\, e^{-43000/2RT}. \qquad (8)$$

Пользуясь выражениями (6) и (8), напишем уравнение закалки (5) в развернутом виде

$$\frac{5\cdot 10^{11}}{\sqrt{O_2}}\, e^{-86000/RT_к}\left\{O_2N_2\,\frac{64}{3}\, e^{-43000/RT_к} - (NO)^2\right\} = \varphi_к\,\frac{10^5\sqrt{O_2N_2}}{RT_к^2}\, e^{-43000/2RT_к}. \qquad (9)$$

Индексы «к» поставлены здесь с той целью, чтобы подчеркнуть, что выражение (9) связывает именно критические значения скорости охлаждения $\varphi_к$ и температуры $T_к$. Строгое решение этого выражения осложнено тем, что необходимо учитывать зависимость скорости реакции от величины мгновенной концентрации (NO) и [NO]. Однако в первом приближении можно считать, что при закалке отношение (NO) / [NO] сохраняется постоянным.

Экспериментальные данные позволяют считать, что величина отношения не превышает 1,5 или 2. Если положить, как это принято нами для дальнейших расчетов, что $(NO)/[NO] = \sqrt{2}$, то выражение (9) приводится к виду:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_к = \varphi_к = -1{,}06\cdot 10^8\, RT_к^2\sqrt{N_2}\, e^{-107\,500/RT_к}. \qquad (10)$$

Знак минус указывает изменение температуры в сторону охлаждения.

Найденная зависимость позволяет получить критические значения $\varphi_к$ и $T_к$. Задаваясь каким-либо значением $\varphi_к$, легко найти отвечающее ему значение $T_к$ и, пользуясь выражением (7), определить затем количество окиси азота, которое должно остаться в продуктах реакции при заданном законе охлаждения. Задача может быть решена и в обратном порядке, т. е. для заданного выхода окиси азота можно найти соответствующие критические значения $\varphi_к$ и $T_к$. Такой расчет проделан нами для воздуха. Результаты расчета представлены в верхней части рис. 3 в координатах $\lg\varphi - T$. Кривая *1* рассчитана для давления воздуха, равного 1 *атм*; кривая *2* — для давления, равного 100 *атм*. Концентрация исходных компонентов (O_2 и N_2), которая в ходе реакции меняется мало, принята постоянной.

Всякая точка на плоскости в координатах $\lg\varphi - T$ характеризует скорость изменения температуры при данной температуре системы. Соответственно всякая кривая описывает некий закон изменения температуры, причем в данном случае нас интересует именно закон понижения температуры. Кривая *1* (так же, как и кривая *2*, при ином давлении) отличается от любой другой кривой в этих координатах тем, что она отвечает уравнению закалки (10) или, в более общем виде, уравнению (5). Тем самым кривая *1* разделяет плоскость на две части: область, расположенная ниже кривой, отвечает неравенству (2) и характеризуется относительно высокой скоростью реакции. По определению Я. Б. Зельдовича это — область высокой подвижности реакции. Область, расположенная выше кривой *1*, описывается неравенством (3), когда скорость реакции w_2 относительно мала. Равновесная концентрация окиси азота изображена кривой *3* в координатах %[NO]/— T. Изменение концентрации или соотношения кислорода и азота в системе меняет взаимное расположение кривой закалки (в данном случае *1*) и кривой равновесной концентрации *3*.

Если бы в условиях эксперимента удалось создать такой режим охлаждения φ, который отвечает требованию уравнения (10) (кривая *1*), то в таком опыте концентрация окиси азота на протяжении всего процесса охлаждения оставалась бы близкой к равновесной величине. Всякое отклонение от кривой *1* вправо — в область высокой подвижности реакции — будет приводить к более точному выполнению равенства $(NO) = [NO]$. Отклонение влево, в область малой подвижности реакции, будет приводить к закалке. В действительности, в реальных условиях опыта, мы всегда встречаемся с иными, отличными от φ, законами охлаждения. Обозначим такой реальный закон охлаждения как ψ. График такой функции для случая послевзрывного охлаждения водородных смесей, рассчитанный по данным Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [1], изображен на рис. 3 кривой *4*.

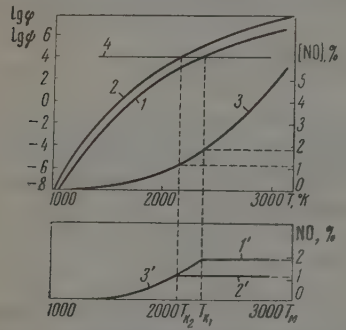


Рис. 3. Критический режим закалки реакции образования NO из воздуха для давлений 1 *атм* (кривые *1* и *1'*) и 100 *атм* (кривые *2* и *2'*) при заданном законе скорости охлаждения ψ

Сопоставление реального закона охлаждения ψ с законом φ (в данном случае кривая *1* рис. 3) показывает, что в области высоких температур при $T > 2370°$ K ψ остается меньше φ, а при $T < 2370°$ K ψ всегда больше φ. Другими словами, до точки пересечения кривых *1* и *4*, где $\psi = \varphi$, что в рассматриваемом случае имеет место при $T_к = 2370°$ K, режим охлаждения подчиняется неравенству (2) и $(NO) \approx [NO]$. Это остается справедливым во всей области температур от $T > T_к$ до $T_к$.

В ходе дальнейшего охлаждения система, подчиняясь закону ψ, переходит в область, расположенную на графике выше кривой *1*. Из сказанного ранее ясно, что это приводит к замораживанию реакции и соответственно сохранению постоянства концентрации окиси азота на уровне $[NO]_{T_к}$.

В рассмотренном примере мы пользовались таким законом ψ, который отвечает реальным условиям охлаждения и может быть описан функцией вида $\psi = \alpha T^2$. Конечно, закалка будет иметь место и при всяком любом другом законе охлаждения. Необходимо лишь единственное требование — пересечение кривых φ и ψ. Вид самой функции ψ, вообще говоря, неважен. Решающую роль играет положение точки пересечения кривых. При этом следует заметить, что чем выше отношение $\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T_к} \Big/ \left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{T_к}$, тем более резко в системе осуществится переход из области высокой подвижности реакции в область низкой подвижности, т. е. осуществляется закалка.

Таким образом, содержание окиси азота в продуктах реакции определяется вовсе не той максимальной температурой реакции, которая была достигнута в опыте, а режимом охлаждения. Если провести серию опытов, отличающихся друг от друга различной максимальной температурой $T_м$, причем в каждом случае $T_{м_i} > T_к$, и сохранить единый во всех случаях закон охлаждения ψ, то все такие опыты должны показать одинаковое содержание окиси азота в охлажденных продуктах, равное $[NO]_{T_к}$.

График, помещенный внизу рис. 3, иллюстрирует такое постоянство выхода окиси азота. Лимитирующей стадией для всей рассматриваемой серии опытов оказывается скорость охлаждения. Если же максимальная температура в опыте не достигала $T_к$, то, следовательно, и концентрация окиси азота не достигала значения $[NO]_{T_к}$ и всегда оставалась меньше этой величины. При таких условиях опыта выход лимитирует низкая скорость прямой реакции w_1. Поэтому график, построенный в координатах

NO — $T_м$, должен иметь излом при $T_м = T_к$, как это показано на рис. 3. Такой излом на кривой выхода NO (кривая *3'*) будет наблюдаться не только при построении кривой в координатах NO — $T_м$, но также и в любой другой системе координат, которая связана с критическими значениями, характеризующими закалку. Например, кривая в координатах $T_к - T_м$ или $\varphi_к - T_м$ также будет характеризоваться изломом, в данном случае при $T_м = T_к$. Вместо максимальной температуры $T_м$ может быть принята другая, связанная с ней величина, например, химическая энергия системы Q и т. п. Именно наличие излома на кривых такого типа позволит судить о наступлении режима закалки и соответственно разделить имеющиеся экспериментальные данные на две группы.

В действительности излом на подобных кривых должен быть более ярко выражен, чем это показано на графике, поскольку разность энергий активации прямой E_{w_1} и обратной E_{w_2} реакции велика и составляет 129 *ккал* — 86 *ккал* = 43 *ккал*.

Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что даже при одном и том же режиме охлаждения ϕ повышение давления смеси отрицательно влияет на выход окиси азота. Это хорошо видно при сравнении кривых *1* и *1'* и *2* и *2'* рис. 3, которые рассчитаны соответственно для давления *1* и 100 *атм*. Выход NO, как это можно судить по графику рис. 3, должен измениться от 1,9 до 1,2%. Легко видеть, что снижение выхода NO (кривая *3'*) с давлением объясняется тем, что с увеличением давления растет скорость химической реакции w_2. При постоянстве закона охлаждения это приводит к снижению выхода. Вообще говоря, содержание окиси азота в продуктах реакции само по себе никак еще не позволяет судить о режиме опыта, поскольку необходимо учитывать не только концентрацию компонентов, но и их соотношение, которое определяет величину равновесной концентрации [NO].

Выводы

1. Рассмотрена реакция синтеза окиси азота в неизотермической системе.

2. Путем сопоставления скорости химической реакции, приводящей к установлению термодинамического равновесия и скорости изменения равновесной концентрации окиси азота, сформулирована зависимость между этими величинами и скоростью охлаждения системы, что позволило определить два существенно различных режима протекания реакции.

3. Переход реагирующей системы из одного режима в другой характеризуется некоторыми критическими значениями скорости охлаждения и температуры и определяет состояние закалки.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступило
24.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, 1947.
2. Г. Кертис, Связанный азот. ОНТИ, 1934.

THE PART PLAYED BY QUENCHING IN THE SYNTHESIS OF NITROGEN OXIDE. I

A. M. Markevich, I. I. Tamm* and *Yu. N. Ryabinin *(Moscow)*

Summary

The synthesis of nitrogen oxide in a non-isothermal system has been examined. By a comparison of two different processes — the rate of the chemical reaction leading to establishment of thermodynamic equilibrium and the rate of change of the equilibrium constant, an expression has been obtained for the relation between these two quantities and the rate of cooling of the system. This made it possible to establish two entirely different mechanisms of the course of the reaction. The transition of the system from one mechanism to another is characterized by certain critical values for the rate of cooling and for the temperature and determines the state of quenching.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

ПЛОТНОСТИ И МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А. В. Командин и А. К. Бонецкая

Для вычисления молярной поляризации и других физико-химических констант органических соединений в жидком состоянии необходимо знание молярных объемов. Для вычисления последних необходимо экспериментальное определение плотностей.

В данной работе измерены плотности и вычислены молярные объемы в широком интервале температур для жидкого и переохлажденно-жидкого состояния для следующих 11 органических соединений: метилового, этилового, изоамилового, фенилового (салола) и 2-нафтилового (бетола) эфиров *о*-гидроксибензойной кислоты, *о*-ацетоксибензойной кислоты (аспирина), метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, салипирина, *о*-метоксифенола (гваякола), 3-метил-6-изопропилфенола (тимола) и бензофенона. Для некоторых из них измерены также плотности в твердом состоянии при одной температуре.

В литературе [1, 2] для большинства указанных веществ имеются плотности при одной, двух, реже при трех температурах, главным образом выше температуры плавления, при этом расхождение у различных авторов для одной и той же температуры достигает 1—2%, что указывает на относительно малую точность измерений или на недостаточную чистоту препаратов. Для бензофенона имеются старые данные для интервала температур от 50 до 95° [3], данные для температур от 50 до —15° в литературе отсутствуют. Плотности в таких широких пределах температур для вышеприведенных соединений измерены нами впервые.

Экспериментальная часть

Способы получения, очистки и физические константы всех веществ, за исключением гваякола, тимола и бензофенона, описаны в наших работах [4]. Для последних трех приводятся ниже.

о-Метоксифенол (гваякол), марки «х. ч.», перегонялся дважды при нормальном давлении, и собиралась фракция с т. кип. 200—201° С (753 *мм*). Перед самым опытом дважды перегонялся под уменьшенным давлением, и собиралась средняя фракция с т. кип. 105—106° (при 20 *мм* и 79,2° С при 10 *мм* рт. ст.). Продукт представлял совершенно прозрачную, бесцветную жидкость.

3-Метил-6-изопропилфенол (тимол) применялся в виде химически чистого препарата без дополнительной очистки и имел т. пл. 51,5° С.

Бензофенон марки «Кальбаум — для исследовательских целей», многократно перекристаллизовывался из спирта до получения продукта с постоянной т. пл. 48,1° + 0,1° С. Сравнение полученных нами физических констант с литературными данными для гваякола, тимола и бензофенона приведены в табл. 1.

Методика измерения. Измерение плотности производилось в пикнометре-дилатометре типа Бирона [5], представляющем овальный сосуд с узкой шейкой, на которой нанесено 20 делений на расстоянии 1 *мм* друг от друга. Пикнометр закрывался пришлифованной пробкой. Объем его составлял от 1 до 2 *мл* и тщательно калибровался водой или ртутью при 25° С для всего интервала делений на шейке пикнометра. Нагревание пикнометра производилось в электрической печи, охлаждение — в сосуде Дьюара. В качестве охлаждающей смеси для низких температур применялась смесь этилового спирта с твердой углекислотой. Как перед калибровкой, так и перед определением плотности, пикнометр с жидкостью тщательно откачивался

Таблица 1

Константы гваякола, тимола и бензофенона

Вещество	Наши измерения					Литературные данные					Литература
	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	
o-Метоксифенол (гваякол)	28,5	200—201	753	1,1360	1,5369	—	—	—	—	—	—
	—	105—106	20	—	—	28,3	205	760	1,14	1,54	[1,2]
	—	79,2	10	Переохлажд.-жидк.		—	—	—	—	—	—
3-Метил-6-изопропилфенол (тимол)	51,5	—	—	0,9754	1,5227	51,5	233	752	0,978	1,5228	[1,2]
				Переохлажд. жидк.							
Бензофенон	48,1 ±0,1	—	—	1,1128	1,6014	48,1	306,10	760	1,1108 (18°)	1,6077 (19°)	[1,2]
				Переохлажд.-жидк.							

масляным насосом с целью удаления воздуха из исследуемой жидкости. При каждой фиксированной температуре пикнометр с веществом выдерживался в термостате 20—30 мин., прежде чем отмечался уровень жидкости. Температура в термостате поддерживалась постоянной с точностью ± 0,1°. Точность измерений плотности составляла ±0,03%.

Вычисление плотности жидкости производилось по формуле:

$$d_4^t = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0}\left(d_{H_2O}^{25} - l\right) + l, \qquad (1)$$

где d_4^t — плотность вещества при данной температуре, перечисленная на максимальную плотность воды при 4°. P_0 — вес сухого пикнометра, P_1 — вес пикнометра с водой, P_2 — вес пикнометра с веществом, $d_{H_2O}^{25}$ — плотность воды при 25°, равная 0,99707; l — плотность воздуха, равная 0,0012. Поскольку калибровка пикнометра производилась при 25°, для этих условий формула (1) принимает следующий вид:

$$d_4^t = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0}\,0{,}9959 + 0{,}0012. \qquad (2)$$

Измеренные плотности представлены в табл. 2. В первом столбце приведена абсолютная температура, во втором — плотность вещества при данной температуре, перечисленная на максимальную плотность воды при 4° С, в третьем — агрегатное состояние, для которого измерена плотность.

Из табл. 2 вытекает, что для всех изученных веществ зависимость плотности от температуры линейна. В табл. 3 (столбец 2) приведены уравнения прямых для плотности, которые с достаточной точностью охватывают изученные интервалы температур и по которым в дальнейшем во всех требуемых случаях вычислялись плотности для промежуточных температур. Поскольку молярный объем также является линейной функцией температуры, в третьем столбце приведены уравнения прямых для молярных объемов изученных веществ. В четвертом столбце приведены интервалы температур, в которых применимы уравнения для плотности и молярного объема.

Измерить плотность в твердом состоянии для большинства веществ не удалось вследствие трудности подыскания подходящей пикнометрической жидкости, в которой не растворялось бы исследуемое вещество, а также

Таблица 2

Плотность исследованных веществ

T, °K	d_4^t	Агрегатное состояние	T, °K	d_4^t	Агрегатное состояние
Метиловый эфир *o*-гидроксибензойной кислоты					
406,2	1,0665	Жидк.	276,2	0,1976	Жидк.
398,2	1,0736	»	271,2	1,2065	»
373,2	1,1010	»	268,2	1,2020	»
370,2	1,1030	»	261,2	1,2109	»
370,2	1,1391	»	252,2	1,2207	»
323,2	1,1509	»	246,2	1,2291	»
312,2	1,1624	»	230,2	1,2434	»
300,2	1,1745	»	205,2	1,2715	»
290,7	1,1842	»			»
Этиловый эфир *o*-гидроксибензойной кислоты					
403,2	1,0280	Жидк.	300,2	1,0245	Жидк.
373,2	1,0560	»	276,2	1,1465	»
340,2	1,0893	»	270,2	1,1501	»
339,2	1,0872	»	267,2	1,1548	»
323,2	1,1028	»	257,2	1,1673	»
309,2	1,1190	»	250,2	1,1730	»
Изоамиловый эфир *o*-гидроксибензойной кислоты					
397,2	0,9692	Жидк.	267,2	1,0720	Жидк.
368,2	0,9870	»	257,2	1,0808	»
340,2	1,0110	»	252,2	1,0850	»
323,2	1,0258	»	245,2	1,0929	»
312,2	1,0340	»	241,2	1,0961	»
300,2	1,0378	»	236,2	1,1007	»
290,7	1,0521	»	233,2	1,1012	»
276,0	1,0625	»	228,2	1,1053	»
270,2	1,0685	»	222,2	1,1106	»
Фениловый эфир *o*-гидроксибензойной кислоты					
373,2	1,1312	Жидк.	258,0	1,2305	Жидк.
316,2	1,1792	»	244,9	1,2420	»
289,2	1,2046	»	241,0	1,2455	»
273,2	1,2175	»	289,2	1,2965	»
263,2	1,2263	»			Тверд.
2-Нафтиловый эфир *o*-гидроксибензойной кислоты					
358,2	1,1772	Жидк.	263,2	1,2532	Жидк.
333,2	1,2002	»	262,7	1,2535	»
318,2	1,2102	»	248,2	1,2655	»
289,7	1,2320	»	243,2	1,2695	»
277,2	1,2412	»	298,2	1,2915	»
267,2	1,2502	»			Тверд.
***o*-Ацетоксибензойная кислота**					
427,2	1,1872	Жидк.	313,2	1,2738	Жидк.
423,2	1,1921	»	297,2	1,2892	»
388,2	1,2155	»	273,2	1,3070	»
373,2	1,2308	»	259,2	1,3185	»
353,2	1,2378	»	298,2	1,3837	»
333,2	1,2618	»			Тверд.

Таблица 2 (*продолжение*)

t, °K	d_4^t	Агрегатное состояние	t, °K	d_4^t	Агрегатное состояние
		Метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты			
403,2	1,0521	Жидк.	276,2	1,1785	Жид .
393,2	1,0596	»	270,2	1,1836	»
373,3	1,0769	»	257,2	1,1982	»
365,2	1,0903	»	246,2	1,2055	»
339,2	1,1208	»	241,2	1,2126	»
323,2	1,1340	»	236,2	1,2181	»
312,2	1,1447	»	232,2	1,2193	»
300,2	1,1575	»	223,2	1,2329	»
		Салипирин			
336,2	1,1912	Жидк.	295,2	1,2034	Жидк.
326,2	1,1932	»	283,2	1,2062	»
319,2	1,1992	»	270,2	1,2112	»
310,2	1,1988	»	255,2	1,2159	»
		о-Метоксифенол			
353,2	1,0614	Жидк.	277,2	1,1600	Жидк.
333,2	1,0792	»	273,2	1,1621	»
313,2	1,1152	»	266,2	1,1654	»
304,2	1,1232	»	259,2	1,1730	»
285,2	1,1417	»			
		3-Метил-6-изопропилфенол			
363,2	0,9199	Жидк.	317,2	0,9559	Жидк.
358,2	0,9237	»	313,2	0,9594	»
353,2	0,9292	»	308,7	0,9632	»
348,2	0,9306	»	303,2	0,9670	»
343,2	0,9365	»	295,7	0,9728	»
338,2	0,9402	»	293,2	0,9754	»
335,7	0,9422	»	290,7	0,9780	»
333,2	0,9434	»	288,2	0,9798	»
328,2	0,9470	»	283,2	0,9820	»
323,2	0,9515	»	278,2	0,9860	»
321,2	0,9525	»	273,2	0,9898	»
318,2	0,9548	»	273,2	1,0110	Тверд.
		Бензофенон			
373,2	1,0554	Жидк.	263,2	1,1357	Жидк.
321,2	1,0910	»	258,2	1,1430	»
290,4	1,1134	»	289,2	1,1701	Тверд.
273,2	1,1280	»			

значительной трудности обезгаживания кристаллических порошков. В качестве пикнометрической жидкости были испытаны вода, металлическая ртуть, керосин, парафиновое, вазелиновое и трансформаторное масла. Однако все они не дали удовлетворительных результатов. Для пяти веществ: салола, бетола, аспирина, тимола и бензофенона плотность все же была определена, причем в качестве пикнометрической жидкости для первых четырех была использована вода, а для бензофенона — керосин. При этом мы применили следующий прием: пикнометрическую жидкость предварительно насыщали исследуемым веществом при температуре, при которой измерялась плотность, и только после этого заполняли ею пикнометр с исследуемым твердым веществом. Однако, несмотря на эти предосторожности, полученные данные нужно считать только ориентировочными.

Таблица 3

Уравнения прямых зависимости плотности и молярного объема от температуры

Вещество	$d_4^t = d_0 + \alpha T$	$V_m^t = V_0 + \beta T$	Интервалы температур, °К
Метиловый эфир *о*-гидроксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,4758 - 0,001006T$	$V_m^t = 96,34 + 0,1142T$	200—40
Этиловый эфир *о*-гидроксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,4056 - 0,0009313T$	$V_m^t = 111,40 + 0,1244T$	200—40
Изоамиловый эфир *о*-гидроксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,2969 - 0,0008406T$	$V_m^t = 151,85 = 0,1632T$	200—40
Фениловый эфир *о*-гидроксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,4562 - 0,0008726T$	$V_m^t = 141,09 + 0,1302T$	250—36
2-Нафтиловый эфир *о*-гидроксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,4629 - 0,0007971T$	$V_m^t = 173,91 + 0,0443T$	250—36
о-Ацетоксибензойная кислота	$d_4^t = 1,5175 - 0,0007708T$	$V_m^t = 114,87 + 0,08633T$	250—43
Метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты	$d_4^t = 1,4455 - 0,0009659T$	$V_m^t = 107,55 + 0,1257T$	220—42
Салипирин	$d_4^t = 1,2941 - 0,0003072T$	$V_m^t = 250,63 + 0,06987T$	250—35
о-Метоксифенол	$d_4^t = 1,4795 - 0,001170T$	$V_m^t = 76,80 + 0,1143T$	250—36
3-Метил-6-изопропилфенол	$d_4^t = 1,1995 - 0,007680T$	$V_m^t = 117,93 + 0,1248T$	260—36
Бензофенон	$d_4^t = 1,3384 - 0,0007701T$	$V_m^t = 130,84 + 0,1150T$	250—38

Выводы

1. Измерены плотности в интервале температур 100—200° для жид кого и переохлажденно-жидкого состояния 11 органических соединений метилового, этилового, изоамилового, фенилового (салола), 2-нафтилово го (бетола) эфиров *о*-гидроксибензойной кислоты, *о*-ацетоксибензойно кислоты (аспирина), метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты салипирина, *о*-метоксифенола (гваякола), 3-метил-6-изопропилфенола бензофенона.

2. Вычислены уравнения прямых для плотности и молярного объем в указанном интервале температур для всех 11 органических соединений

3. Измерены плотности в твердом состоянии при комнатной темпера туре для фенилового и 2-нафтилового эфиров *о*-гидроксибензойной кисло ты, *о*-ацетоксибензойной кислоты, 3-метил-6-изопропилфенола и бенз фенона.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Landolt, R. Börnstein. Physikalisch—chemische Tabellen. 5. Auflag 1923—1936.
2. J. Timmermans. Physico — chemical Constant of Pure organic Compound 1950, 466, 472, 473.
3. H Perkin. J. prakt. chem. 69, 1028 (1896)
4. А. В. Командин и А. К. Бонецкая. Ж. физ. химии. 28, 1113, 1789 (1954
5. Е. В. Бирон. Учение о газах и жидкостях. ГИЗ, 1923, 153.

THE DENSITY AND MOLAR VOLUME OF SOME ORGANIC COMPOUNDS OVER A BROAD RANGE OF TEMPERATURES

A. V. Komandin and *A. K. Bonetskaya* (*Moscow*)

Summary

The density for the liquid and cooled states of 11 organic compounds: the methyl, thyl, isoamyl, phenyl (salol), 2-naphthyl (betol) esters of *o*-hydroxybenzoic acid, *o*-cetoxybenzoic acid (aspirin), the methyl ester of *o*-methoxybenzoic acid, salipirin, -methoxyphenol (guaicol), 3-methyl-6-isopropylphenol (thymol) and benzophenone has een measured over the temperature range 100 — 200°. Equations have been derived or the linear density and molar volume curves of all 11 liquids within the above tempera-ure limits.

The density has been measured in the solid state at room temperature of the phenyl nd 2-naphthyl esters of *o*-hydroxybenzoic acid, *o*-acetoxybenzoic acid, 3-methyl-6-sopropylphenol and benzophenone.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

О НАРУШЕНИИ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Е. Е. Никитин

Скорость реакции распада $AB \rightarrow A + B$ зависит от механизма передачи энергии при столкновении молекул и от способа распределения энергии по внутренним степеням свободы системы AB. Одновременный учет этих двух сторон весьма затруднителен, и вычисление скорости распада в общем случае является сложной задачей. Однако практический интерес часто представляют случаи, когда детали одного из указанных механизмов не существенны. Примером может служить мономолекулярный распад сложных молекул, где определяющим моментом является перераспределение энергии по различным внутренним степеням свободы.

Для расчета скорости распада двухатомных молекул необходимо, напротив, подробное рассмотрение процесса столкновения. Подобная задача решалась ранее [1—3] на основе предположения о равновесном распределении в системе, в частности, по колебательным состояниям распадающихся молекул. В настоящей работе делается попытка учесть влияние нарушения больцмановского распределения на скорость распада.

Исходные предположения и модель молекулы AB

Предположим, что двухатомные молекулы AB, способные распадаться, помещены в тепловую ванну, состоящую из молекул C, и что концентрация молекул AB значительно меньше концентрации молекул C. Тогда столкновениями AB между собою можно пренебречь. Вследствие соударений AB и C молекулы AB начнут распадаться, но благодаря малой концентрации AB равновесное распределение молекул C будет сохраняться с большой точностью.

Предположим, далее, что вероятность неупругого столкновения AB и C с переходом молекулы AB из квантового состояния n в состояние n' пропорциональна квадрату матричного элемента колебательной координаты молекулы AB для соответствующего перехода. Это справедливо в том случае, когда амплитуда колебаний меньше радиуса действия межмолекулярных сил [4], а также, когда амплитуда колебаний мала по сравнению с $(\Delta\mathbf{k})^{-1}$, где $\Delta\mathbf{k}$ обозначает изменение волнового вектора $\mathbf{k}$ относительного движения AB и C при неупругом столкновении [5].

В качестве модели двухатомной молекулы рассмотрим квантовую систему, имеющую $n_0 + 1$ дискретных, приблизительно равноотстоящих уровней отрицательной энергии и непрерывный спектр положительной энергии. Потенциальная кривая V такого осциллятора будет лежать между кривой Морзе с частотой малых колебаний ω и «обрезанной» кривой гармонического осциллятора $V_0 = -D + (\mu\omega^2/2)y^2$ при $y < \sqrt{2D/\mu\omega^2}$ и $V_0 = 0$ при $y > \sqrt{2D/\mu\omega^2}$. В области $y > 0$ потенциал V будет совпадать с V_0, а при $y < 0$ он должен расти круче, чем V_0, чтобы компенсировать некоторое сближение уровней гармонического осциллятора, вызванное срезанием параболического потенциала при $y > \sqrt{2D/\mu\omega^2}$. Волновые функции дискретного спектра такой потенциальной ямы, строго

оворя, отличны от волновых функций гармонического осциллятора. днако нетрудно показать, что вероятности переходов с достаточной степенью точности можно считать такими же, как и для гармонического сциллятора. Действительно, верхний предел вероятностей для таких ереходов можно оценить, исходя из модели с заведомо большей ангармоничностью — осциллятора Морзе. Расчет показывает [6], что $|y_n^{n+1}|^2 = \mathrm{const}\,(n+1)\,\varphi(n, n_0)$, причем n обозначает номер уровня, отсчитываемый нулевого нижнего уровня, а $n_0 + 1$ — число уровней в потенциальной ме. Функция $\varphi(n, n_0)$ практически равна единице для $n < n_0 - 1$. Если азность энергий между последним уровнем и границей непрерывного пектра больше четверти предпоследнего кванта $\varepsilon_{n_0-2,\, n_0-1}$, то величина $(n_0 - 1, n_0)$ тоже близка к единице. Если же эта разность меньше $-\varepsilon_{n_0-2,\, n_0-1}$, то $\varphi(n_0 - 1, n_0)$ становится меньше единицы и обращается нуль, когда последний дискретный уровень совпадает с границей неерывного спектра. Поскольку, как показано ниже, вероятность перехода него в непрерывный спектр при этом сильно возрастает, его можно итать слитым с непрерывным спектром.

Отношение квадратов матричных элементов колебательной координаты я различных переходов дается формулой

$$\frac{|y_n^{n+\Delta n}|^2}{|y_n^{n+1}|^2} \leqslant \frac{2n_0\,(n+\Delta n)!}{(2n_0)^{\Delta n}\,(n+1)!\,(\Delta n)^2}.$$

тсюда получаем

$$|y_n^{n+2}|^2 / |y_n^{n+1}|^2 < {}^1/_8; \quad |y_n^{n+3}|^2 / |y_n^{n+1}|^2 < {}^1/_{32}$$

так далее.

Отношения вероятностей переходов будут еще меньше, так как каждый квадратов матричных элементов умножается на коэффициент, быстро ывающий с увеличением энергии перехода [4,5]. Поэтому в дискреттом спектре в основном осуществляются переходы между соседними овнями. Мы пренебрежем всеми остальными переходами, а для вероятсти перехода с n на $n+1$ уровень получим выражение $P_{n,n+1} = P_{01(n+1)}$, овпадающее с вероятностью перехода для гармонического осциллятора.

Что касается переходов из дискретного в непрерывный спектр, то для отенциала Морзе расчет дает

$$|y_n^E|^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}\left(\frac{2D}{\hbar\omega} - n - \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{2\varepsilon}{\hbar\omega}\right).$$

десь ε обозначает разность энергий между уровнем непрерывного спектра и n уровнем дискретного спектра, причем волновая функция непрерывного спектра нормирована на δ-функцию от энергии. При малых ε оторые только и следует принимать во внимание в силу резкой зависисти вероятности диссоциации от ε) $|y_n^E|^2$ сильно убывает с увеличением так что приближенно можно считать, что переход в непрерывный пектр происходит только с верхнего уровня. Обозначим вероятность такого ерехода на одно столкновение через P_∞.

Таким образом, кинетика системы распадающихся осцилляторов, поещенных в тепловой резервуар, характеризуется вероятностями перехода соседний уровень $P_{n,n+1} = P_{01(n+1)}$ и вероятностью диссоциации с поеднего уровня P_∞.

Расчет константы скорости реакции распада

Если через $x_n(t)$ обозначить функцию распределения, т. е. вероятность хождения системы на n уровне, то зависимость x_n от времени опреляется следующей системой уравнений, в которой учтено, что вероят-

ности активации и дезактивации связаны соотношением $P_{n,n+1}/P_{n+1,n} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \equiv \alpha$:

$$\frac{dx_n}{dt} = zP_{10}\{\alpha n x_{n-1} - [n + (n+1)\alpha]\, x_n + (n+1)\, x_{n+1}\}, \quad n_0 = 0, 1, \ldots n_0 - 1$$

$$\frac{dx_{n_0}}{dt} = zP_{10}\{\alpha n_0 x_{n_0-1} - n_0 x_{n_0}\} - zP_\infty x_{n_0}. \qquad (1)$$

Здесь z обозначает число столкновений молекул AB и C в одну секунду при условии, что $N_c = 1$ $см^{-3}$. Если положить $P_\infty = 0$ и n_0 устремить к бесконечности, то получится система уравнений для гармонического осциллятора, которая рассматривалась в работе [7]. При этом система (1) имеет стационарное решение $x_n = \alpha^n$, которое, как это и должно быть, совпадает с распределением Больцмана. При $P_\infty \neq 0$ стационарного решения нет, поскольку происходит распад.

Систему уравнений (1) удобно записать в матричном виде:

$$\frac{d}{dt}\hat{X} = zP_0\hat{B}\hat{X}, \qquad (2)$$

где $\hat{X}$ — матрица с одним столбцом, составленным из x_n, а $\hat{B}$ — матрица с элементами $B_{n,n-1} = \alpha n$, $B_{nn} = -[n + (n+1)\alpha]$, $B_{n,n+1} = (n+1)$, $B_{ik} = 0$ при $i \neq k$, $k \pm 1$; $k \neq n_0$; $B_{n_0 n_0 - 1} = \alpha n_0$; $B_{n_0 n_0} = -n_0 - P_{00}/P_{10}$. В дальнейшем введем обозначение

$$p = P_\infty / P_{10}. \qquad (3)$$

Решение системы (2) ищется в виде суперпозиции членов $\hat{X} = \hat{X}_0(\mu) \times \exp(\mu z P_{10} t)$. Тогда коэффициенты μ определяются как собственные значения матрицы $\hat{B}$, т. е.

$$|B_{ik} - \mu\delta_{ik}| = 0 \qquad (4)$$

Эти собственные значения определяют скорости релаксационного процесса и диссоциации. Обозначим их в порядке возрастания по абсолютной величине через $\mu^{(0)}$, $\mu^{(1)}$, $\mu^{(2)}$ . . .

Константа скорости распада определяется равенством

$$k = -\left(\frac{d}{dt}\sum_{n=0}^{n_0} x_n(t)\right) \Big/ \sum_{n=0}^{n_0} x_n(t) \qquad (5)$$

и, вообще говоря, зависит от времени. Однако при $t \gg |zP_{10}\mu^{(1)}|^{-1} = \tau$ k стремится к постоянному пределу. В этом случае, очевидно,

$$k = -zP_{10}\mu^{(0)}. \qquad (6)$$

В дальнейшем будем пользоваться формулой (6), а физический смысл условия $t \gg t_0$ будет выяснен ниже.

Собственные значения матрицы $\hat{B}$ можно найти, воспользовавшись теорией вырожденных регулярных возмущений И. М. Лифшица [8]. При этом, однако, необходимы незначительные видоизменения, связанные с тем, что матрица $\hat{B}$ не является эрмитовской.

Пусть требуется найти собственные значения и собственные векторы матрицы $\hat{B}$, для которой выполняется соотношение $\sum_k B_{ik} l_k(\mu) = \mu l_i(\mu)$.

Пусть $\hat{B}_0$ — невозмущенная матрица с собственными векторами $l_k^0(\mu_0)$ и собственными значениями $\mu_0 = \mu_0^{(0)}$, $\mu_0^{(1)}$, $\mu_0^{(2)}$, . . . Возмущением является

атрица $\hat{\Lambda} = \hat{B} - \hat{B}$. Предположим, что правые собственные векторы атрицы $\hat{B}^0$ взаимно ортогональны с весом $\gamma(k)$

$$\sum_k l_k^0(\mu_0)\gamma(k) l_k^0(\mu_0) = \delta_{\mu\mu'}. \tag{7}$$

огда справедливо и другое соотношение ортогональности, которое получается умножением (7) на $l_{k'}^0(\mu_0)$ и суммированием по μ_0:

$$\sum_{\mu_0} l_k^0(\mu_0) l_{k'}(\mu_0) = \delta_{kk'} | \gamma(k), \tag{8}$$

ричем суммирование происходит по всем собственным значениям. эм же путем, что и в работе [8], найдем

$$B_{ik}^0 = \sum_{\mu_0} l_i^0(\mu_0) l_k^0(\mu_0) \mu_0 \gamma(k),$$

$$(\hat{B}^0 - \mu\hat{E})_{ik}^{-1} = \sum_{\mu_0} \frac{l_i^0(\mu_0) l_k^0(\mu_0)\gamma(k)}{\mu_0 - \mu} \equiv T_{ik}\gamma(k). \tag{10}$$

Для решения системы уравнений

$$\sum_k (B_{ik} - \mu\delta_{ik}) l_k(\mu) = \sum_k (B_{ik}^0 + \Lambda_{ik} - \mu\delta_{ik}) l_k(\mu) = 0 \tag{11}$$

ножим ее слева на $(\hat{B} - \mu\hat{E})^{-1}$, что даст

$$\sum_k \left(\delta_{ik} + \sum_j T_{ij}\gamma(j)\Lambda_{jk}\right) l_k(\mu) = 0. \tag{12}$$

огда для определения μ получаем уравнение

$$\left| \delta_{ik} + \sum_j \sum_{\mu_0} \frac{l_i^0(\mu_0) l_j^0(\mu_0)\gamma(j)\Lambda_{jk}}{\mu_0 - \mu} \right| = 0. \tag{13}$$

случае, когда это детерминантное уравнение приводится к простому апример, если $\hat{\Lambda}$ имеет единственный отличный от нуля матричный емент Λ_{j,k_0}), мы приходим к уравнению

$$1 + \Lambda_{j_0 k_0}\gamma(k_0) \sum_{\mu_0} \frac{[l_{k_0}^0(\mu_0)]^2}{\mu_0 - \mu} = 0. \tag{14}$$

отвечающие собственные векторы $l_k(\mu)$ будут взаимно ортогональны тем же весом $\gamma(k)$. Действительно, поскольку [8]

$$l_k(\mu) = \sum_{\mu_0} \frac{l_k^0(\mu_0) l_{k_0}^0(\mu_0)}{\mu_0 - \mu}, \tag{15}$$

ходим, воспользовавшись (7),

$$\sum_k l_k(\mu) l_k(\mu')\gamma(k) = \sum_\alpha \sum_\beta \frac{l_{k_0}^0(\alpha) l_{k_0}^0(\beta)}{(\alpha - \mu)(\beta - \mu')} \delta_{\alpha\beta}.$$

осле разложения каждого члена суммы на простые дроби получим в лу (14)

$$\sum_k l_k(\mu) l_k(\mu')\gamma(k) = \delta_{\mu\mu'} \sum_{\mu_0} \frac{[l_{k_0}^0(\mu_0)]^2}{(\mu_0 - \mu)^2}. \tag{16}$$

Для решения задачи о распаде осциллятора возьмем в качестве н возмущенной матрицы $\hat{B}^0$ бесконечную матрицу системы уравнений (при $n_0 \to \infty$. Собственные значения и собственные векторы этой матриц даются формулами [7]

$$\mu_0^{(m)} = (\alpha - 1)\, m; \quad m = 0, 1, 2 \ldots,$$

$$l_k^0 (\mu_0^{(m)}) = \alpha^{m/2} \sqrt{1 - \alpha}\, F(-k, m + 1, 1, 1 - \alpha). \qquad (17$$

Здесь $F(a, b, z)$ обозначает гипергеометрическую функцию. Из соотношени

$$\sum_k l_k^0 (\mu_0)\, \alpha^{-k} l_k^0 (\mu_0') = \delta_{\mu_0 \mu_0'} \qquad (18$$

находится весовой множитель $\gamma(k) = \alpha^{-k}$. Чтобы получить матрицу возмущенной задачи (n_0 конечно), к $\hat{B}^0$ нужно прибавить матрицу $\hat{\Lambda}$, к которая выделяла бы из бесконечного числа уровней конечное число $n_0 +$ нижних и вводила бы вероятность диссоциации P_∞ с уровня n_0. При этс надо потребовать, чтобы система уровней, ограниченная снизу уровне $n + 1$, имела стационарное решение, так как только при этом услови верхняя подсистема будет замкнутой и не будет оказывать влияния н скорость распада. Матрица $\hat{\Lambda}$, обладающая такими свойствами, имее только четыре элемента, отличные от нуля: $\Lambda_{n_0 n_0} = -p + \alpha(n_0 + 1$ $\Lambda_{n_0, n_0+1} = -(n_0 + 1)$, $\Lambda_{n_0+1, n_0} = -\alpha(n_0 + 1)$, $\Lambda_{n_0+1,\, n_0+1} = (n_0 + 1)$. Поэтом согласно (13), собственные значения матрицы $\hat{B}$ определяются из дете минантного уравнения второго порядка. Для вычисления элементов этс определителя необходимо знание сумм вида

$$T_{ik}(\mu) = \sum_{\mu_0} \frac{l_i^0 (\mu_0)\, l_k^0 (\mu_0)}{\mu_0 - \mu}. \qquad (19$$

Если для удобства произвести замену $\mu_0^{(m_0)} = (\alpha - 1)\, m_0$, $\mu^{(m)} = (\alpha - 1) \times$ $\times (m + \eta^{(m)})$, где m_0 и m — целые неотрицательные числа, то после под становки в (17) значений $l_i^0(\mu_0)$ из (17) матричные элементы T_{ik} прини мают вид

$$T_{ik}(\mu^{(m)}) \equiv T_{ik}(\eta^{(m)}) = \sum_{m_0=0}^{\infty} (\alpha^m) \frac{F(-1, m + 1, 1, 1 - \alpha)\, F(-k, m + 1, 1, 1 - \alpha)}{\eta^{(m)} - (m_0 - m)} \qquad (20$$

Используя выражение (6) для скорости распада и вводя характеристи ческое время реакции $\tau = 1/k$, условие $t \gg t_0$, можно записать в вид $\tau \gg t_0$ или

$$|zP_{10}\mu^{(0)}| \ll |zP_{10}\mu^{(1)}|. \qquad (21$$

В нашем случае в согласии с общей теорией [8] все $\mu^{(m)}$ смещаются п отношению к $\mu_0^{(m)}$, увеличиваясь по абсолютной величине. Поэтому нер венство (21) будет выполняться при выполнении неравенства

$$|zP_{10}\mu^{(0)}| \gg |zP_{10}\mu_0^{(1)}|, \qquad (22$$

которое можно переписать в виде $\eta^{(0)} \ll 1$. Константа скорости распад при этом равна

$$k = zP_{10}(1 - \alpha)\, \eta^{(0)}. \qquad (23$$

При выполнении условия (22) $T_{ik}(\eta^{(0)})$ можно разложить в ряд вида $T_{ik}(\eta^{(0)}) = a_{-1}/\eta^{(0)} + a_0 + a_1\eta^{(10)} + \ldots$ и ограничиться двумя первыми членами этого ряда. (Фактически для этого нужно, чтобы $\eta^{(0)} \leqslant 10^{-1}$.) Тогда

$$T_{ik}(\eta^{(0)}) \approx \frac{F(-i,1,1,1-\alpha)\,F(-k,1,1,1-\alpha)}{\eta^{(0)}} -$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^m}{m} F(-i, m+1, 1, 1-\alpha)\,F(-k, m+1, 1, 1-\alpha). \qquad (24)$$

После подстановки в эту формулу выражения для $F(-k, m+1, 1, 1-\alpha)$ в виде суммы $\alpha^k \sum_{\nu=0}^{\infty} (1-1/\alpha)^\nu \binom{k}{\nu}\binom{m}{\nu}$ и выполнения суммирования по m получим

$$T_{kn}(\eta^{(0)}) = \alpha^k\left[\alpha^n\lambda^{(0)} - \frac{1}{(n+1)(1-\alpha)}\right], \qquad n \leqslant k,$$

$$T_{kn} = T_{nk}, \qquad k \leqslant n. \qquad (25)$$

В этих формулах произведена замена $\eta^{(0)} = 1/\lambda^{(0)}$ и предполагается, что $n, k \gg 1$ (фактически достаточно, чтобы $n, k \geqslant 4$). Производя перемножение $\hat{T}$ и $\hat{\Lambda}$ с учетом веса, приходим к уравнению для определения $\lambda^{(0)}$:

$$\begin{vmatrix} 1 + \dfrac{p}{(1-\alpha)(n_0+1)} - p\alpha^n\lambda^{(0)} & 0 \\ \alpha\left[1 + \dfrac{p}{(1-\alpha)(n_0+1)} - p\alpha^n\lambda^{(0)}\right] + \Omega\left(\dfrac{1}{n_0^2}\right)\dfrac{\alpha}{1-\alpha} & \Omega\left(\dfrac{1}{n_0^2}\right)\dfrac{1}{1-\alpha} \end{vmatrix} = 0,$$

причем $\Omega(1/n^2)$ обозначает величину порядка $1/n^2$, определяемую равенством

$$\frac{1}{n_0+2} = \frac{1}{n_0+1} + \Omega\left(\frac{1}{n_0^2}\right).$$

Один из корней этого вырожденного квадратного уравнения, именно $\eta^{(0)} = 0$ $(\lambda^{(0)} = \infty)$, следует отнести к верхней подсистеме уровней, поскольку заранее накладывалось условие, чтобы у нее существовало стационарное решение. Второй корень определяется равенством

$$\eta^{(0)} = \frac{p\alpha^{n_0}}{1 + p/(1-\alpha)(n_0+1)}. \qquad (26)$$

В соответствии с (23) для скорости распада найдем

$$k = zP_{10}(1-\alpha)\frac{p\alpha^{n_0}}{1 + p/(1-\alpha)(n_0+1)}. \qquad (27)$$

Вводя энергию диссоциации D, которая, как это следует из модели, удовлетворяет неравенствам $n_0\hbar\omega \leqslant D \leqslant (n_0+1)\hbar\omega$, и полагая приближенно $\hbar\omega \approx D/n_0$, получим

$$k = k_0\frac{p\exp(-D/kT)}{1 + p\dfrac{\hbar\omega}{D}\Big/\left[1 - \exp\left(-\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]}, \qquad (28)$$

где

$$k_0 = zP_{10}(1-\alpha) \text{ и } p = P_\infty/P_{10}. \qquad (29)$$

Согласно [7] энергия гармонических осцилляторов, помещенных в тепловую ванну, изменяется по закону

$$[E(t) - E(\infty)]/[E(0) - E(\infty)] = \exp(-k_0 t),$$

независимо от начального распределения. Таким образом k_0, входящее в выражение для скорости распада, связано простым соотношением со временем релаксации для колебательной энергии.

При малом p, именно

$$P_\infty / P_{10} \ll (1-\alpha) D / \hbar\omega, \tag{30}$$

дает

$$k = k_0 p \exp(-D/kT) = zP_\infty (1-\alpha) \exp(-D/kT) = zP \exp(-D/kT). \tag{31}$$

Следовательно, константа скорости распада пропорциональна вероятности перехода с последнего дискретного уровня в непрерывный спектр и больцмановской вероятностью обнаружить гармонический осциллятор на этом последнем уровне. Поскольку $P_\infty \ll P_{10}(1-\alpha) D / \hbar\omega \lesssim 1$, фактор P — гораздо меньше единицы. По-видимому, такой случай практически встречается очень редко.

Максимального значения k достигает при $p \gg (1-\alpha) D / \hbar\omega$. При этом константа скорости равна

$$k = k_0 (1-\alpha) D / \hbar\omega \exp(-D/kT) = zP \exp(-D/kT) \tag{32}$$

и определяется уже не вероятностью перехода в непрерывный спектр, а скоростью установления равновесного распределения k_0. Величина k_0 зависит от температуры, величины переданного кванта $\hbar\omega$ и радиуса действия межмолекулярных сил. Если при неупругом столкновении молекул учитывать только близкодействующие обменные силы, то при обычных температурах k_0 для различных молекул лежит в пределах $z \cdot 10^{-2} - z \cdot 10^{-10}$. Так как обычно $\alpha \ll 1$, $D / \hbar\omega \approx 10 - 10^2$, то максимальное значение множителя P в (32) будет порядка единицы.

Здесь проявляется основной недостаток модели, заключающийся в том, что в ней не учтена ангармоничность колебаний, вследствие которой при увеличении номера колебательного уровня уменьшается величина кванта, в связи с чем возрастает вероятность перехода между различными квантовыми состояниями вблизи порога диссоциации.

Неравновесная функция распределения

Для того чтобы найти функцию распределения при $t \gg t_0$, необходимо вычислить собственные векторы $l_k(\mu^{(0)})$ матрицы $\hat{B}$. $x_n(t)$ при этом будут пропорциональны $l_n(\mu^{(0)}) \exp(zP_{10}\mu^{(0)}t)$, а коэффициент пропорциональности определяется из начального распределения $x_n(0)$.

Согласно (15) $l_n(\mu)$ с точностью до нормировочного коэффициента равны элементам матрицы T_{nn_0}* из (10). При $n \gg 1$ можно воспользоваться формулами (25), откуда найдем

$$l_n(\mu^{(0)}) = T_{nn_0}(\mu^{(0)}) = \alpha^{n_0}\alpha^n / \eta^{(0)} - \alpha^{n_0} / (n+1)(1-\alpha); \tag{33}$$

или, подставляя сюда η^0 из (27),

$$l_n(\mu^{(0)}) = \frac{\alpha^n}{p}\left(1 + \frac{p}{(1-\alpha)(n_0+1)}\right) - \frac{\alpha^{n_0}}{(1-\alpha)(n+1)}. \tag{34}$$

Нормируя $l_0(\mu^{(0)})$ на единицу и воспользовавшись уже сделанным предположением $\eta^{(0)} \ll 1$, мы получим собственные векторы матрицы $\hat{B}$, соответствующие

* Вообще говоря, это справедливо, когда в матрице системы уравнений (12) отличные от нуля элементы находятся только на главной диагонали и в n_0 столбце. В нашем случае это справедливо потому, что все элементы $n_0 + 1$ столбца, расположенные выше главной диагонали, обращаются в нуль.

меньшему собственному значению $\mu^{(0)}$:

$$l_n(\mu^{(0)}) = \alpha^n \left\{1 - \alpha^{n_0-n} \frac{n_0+1}{n+1} \frac{p}{p+(1-\alpha)(n_0+1)}\right\}. \tag{35}$$

роятность найти осциллятор на уровне n убывает экспоненциально со менем при $t \gg t_0$ и пропорциональна $l_n(\mu^{(0)})$. При $p=0$ и $t \gg t_0$ в ществе решения мы получаем больцмановское распределение, а при $\gg \infty$ распределение нарушается так, что вероятность найти осциллятор уровне n_0 близка к нулю.

Из (35) можно определить ту область энергий, в которой существенно рушается больцмановское распределение, т. е. то значение n, при ором второй член в (35) равен $1/e$. Заменяя приближенно $(n_0+1)/(n+1) \approx$ $\exp(n_0-n/n_0+1)$ и полагая $p \gg (1-\alpha)(n_0+1)$, найдем

$$n_0 - n = \left[\frac{\hbar\omega}{kT} - \frac{1}{n_0+1}\right]^{-1}.$$

дставляя сюда $n_0+1 = D/\hbar\omega$ и умножая обе стороны на $\hbar\omega$, опреде- область энергий ε, примыкающую к порогу диссоциаций, где рас- деление сильно отличается от равновесного

$$\varepsilon_0 = DkT/(D-kT), \quad \varepsilon_0 \ll D. \tag{36}$$

и $kT \ll D$ ширина этой области порядка kT, а с ростом температуры увеличивается.

Теперь рассмотрим физический смысл сделанного при выводе фор- лы (6) предположения $t \gg t$. При этом условии, как уже говорилось, станта скорости k стремится к постоянному пределу, который и опре- яет скорость распада молекул при $t \gg t_0$. При $t < t_0$ кроме распада исходят различные релаксационные процессы; при $t > t_0$ в соответ- ии с простым экспоненциальным законом распадаются только те из воначального числа N_0 молекул, которые не распались за $t \approx t_0$.

Таким образом, необходимо еще определить число молекул N, которые падаются по экспоненциальному закону. Это легко сделать, если ис- ьзовать начальное распределение $x_n(0)$ и найденную функцию распре- ения (35).

Проведенная подобным образом оценка для случая, когда молекулы первоначально находились в равновесном распределении при темпе- уре $T' < T$, дает

$$\Delta N/N \ll k/k_0,$$

чем ΔN обозначает долю распавшихся молекул за время $t = t_0$. Если в начальный момент все молекулы находились на уровне с энергией то

$$\frac{\Delta N}{N} \ll \exp\left\{\frac{E-D}{kT}\right\}.$$

Приношу благодарность проф. Н. Д. Соколову за многочисленные об- дения.

Выводы

. Для гармонического осциллятора с конечным числом дискретных уров- константа скорости распада зависит от вероятностей перехода осцил- ора в дискретном спектре $P_{n,\ n\pm1}$ и вероятности перехода в непре- ный спектр P_∞. В осуществляющихся на практике случаях, когда P_∞ аточно велико по сравнению с P_{10}, скорость распада определяется ско- тью подачи молекул с низших энергетических уровней к порогу дис-

социации. При этом максимальное значение предэкспоненциального фа тора оказывается порядка числа столкновений.

2. Функция распределения распадающихся осцилляторов для време больших времени релаксации колебательной энергии $1/k_0$, затухает экспоненциальному временно́му закону. С увеличением энергии она умен шается быстрее больцмановской функции exp $(-E/kT)$, причем для п следнего дискретного уровня она обращается в нуль, когда константа ск рости распада в зависимости от P_{10} и P_∞ достигает максимального знач ния.

3. Доля распавшихся за время $t \approx 1/k_0$ молекул, находившихся перв начально при более низкой температуре, меньше отношения време релаксации к характеристическому времени реакции. Оставшиеся мол кулы распадаются по экспоненциальному закону с характеристически временем $1/k$.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Wigner, J. Chem. Phys., 7, 646, 1939.
2. E. P. Wigner, J. Chem. Phys., 5, 720, 1937.
3. E. Bauer, Phys. Rev., 84, 315, 1951.
4. L. Landau, E. Teller, Phys. Z. Sow., 10, 34, 1936.
5. N. F. Mott, J. M. Jackson, Proc. Roy Soc. A, 137, 703, 1932.
6. H. S. Heaps, G. Herzberg, Z. Phys., 133, 48, 1952.
7. E. W. Montroll, K. E. Schuler, J. Chem. Phys., 26, 454, 1957.
8. И. М. Лифшиц, Ж. экспер. и теор. физики, 17, 1017, 1947.

ON THE PERTURBATION OF THE EQUILIBRUM THERMAL DISTRIBUTION I THE THERMAL DISSOCIATION OF DIATOMIC MOLECULES

E. E. Nikitin (Moscow)

Summary

For an harmonic oscillator with a finite number of discrete levels the decomp tion rate constant depends upon the probability of transition of the oscillator in discrete spectrum $P_{n.\,n\pm1}$ and upon the probability of transition to the continu spectrum P_∞. In actual cases when P_∞ is sufficiently large in comparison with P_{10} rate of decomposition is determined by the rate of delivery of low energy level molec to the dissociation threshold. The maximum value of the preexponential factor is of the order of the number of collisions.

The distribution function for decomposing oscillators for periods greater than time of relaxation of the vibration energy $1/k_0$ decreases exponentially. With incre in energy it decreases more rapidly than the Boltzman function exp $(-E/kT)$, tend to zero for the last discrete level, when the decomposition rate constant, depend upon P_{10} and P_∞, attains its maximum value.

The fraction of molecules decomposing in the time $t \approx 1/k_0$, which were initially a lower temperature, is less than the ratio between the time of relaxation and the c racteristic time of reaction. The remaining molecules decompose according to an ex nential law with the characteristic time $1/k$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII № 3

1959

ЛЕДОВАНИЕ ОБЩЕГО И ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНОГО РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ РАСТВОРА ТРИЭТИЛАМИН—ФЕНОЛ—ВОДА ПРИ 15° И 35° С

А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин

Дифференциальные уравнения проекций пространственной изотерми-кой кривой общего давления пара тройных расслаивающихся раство-в на координатные плоскости $P - x_1^{(2)}$ и $P - x_2^{(2)}$ могут быть согласно 2] записаны следующим образом:

$$\left[\frac{dP}{dx_1^{(2)}}\right]_T \simeq \frac{\delta_x}{y_2^{(2)} - y_3^{(2)}} \frac{\Delta_2^{(2)}}{v_{23}}; \tag{1}$$

$$\left[\frac{dP}{dx_2^{(2)}}\right]_T \simeq -\frac{\delta_x}{y_1^{(2)} - y_3^{(2)}} \frac{\Delta_2^{(2)}}{v_{23}}, \tag{2}$$

$$\delta_x = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_2^{(3)} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} x_1^{(1)} - x_1^{(2)} & x_2^{(1)} - x_2^{(2)} \\ x_1^{(3)} - x_1^{(2)} & x_2^{(3)} - x_2^{(2)} \end{vmatrix}; \tag{3}$$

$$\Delta_2^{(2)} = \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{12}^{(2)} & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}; \tag{4}$$

$$\zeta_{ik}^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)^{(2)}; \tag{5}$$

$$v_{23} = v^{(3)} - v^{(2)} - \sum_{i=1}^{2} \left(x_i^{(3)} - x_i^{(2)}\right) \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(2)}, \tag{6}$$

- термодинамический потенциал Гиббса, $x_i^{(2)}$ — молярная доля i-го мпонента в r-й фазе, $y_i^{(2)}$ — фазовый эффект i-го компонента во 2-й зе, P — давление, T — температура и $v^{(r)}$ — молярный объем r-й фазы.

Условимся называть 1-й и 2-й фазами жидкие фазы, а 3-й фазой — пар. гда, принимая во внимание, что для устойчивых состояний

$$\Delta_2^{(2)} > 0 \tag{7}$$

молярный объемный эффект испарения 2-й фазы (v_{23}) всегда положи-ен, можно сделать вывод, что знаки производных $[dP/dx_1^{(2)}]_T$ и $[dP/dx_2^{(2)}]_T$ ределяются знаками $y_2^{(2)} - y_3^{(2)}$, $y_1^{(2)} - y_3^{(2)}$ и δ_x.

Знак концентрационного определителя δ_x может быть установлен по рактеру взаимного расположения нод жидкость — жидкость и жид-ть — пар, а знаки разностей фазовых эффектов — по форме изотерм слаивания. Поэтому, используя сведения о составах сосуществующих

фаз, можно заранее предсказать ход кривых $P - x_1^{(2)}$ и $P - x_2^{(2)}$ и, с
довательно, качественно проверить данные по общему давлению пара.

При изменении брутто-состава тройных двухфазных систем, нахо
щихся при изотермо-изобарических условиях, по секущим треугольн
Гиббса выполняются следующие неравенства [3]:

$$\left[\frac{d\mu_1}{dx_1}\right]_{P,\,T,\,\frac{x_2}{x_3}} > 0; \quad \left[\frac{d\mu_2}{dx_2}\right]_{P,\,T,\,\frac{x_1}{x_3}} > 0; \quad \left[\frac{d\mu_3}{dx_3}\right]_{P,\,T,\,\frac{x_1}{x_2}} > 0,$$

где μ_i — химический потенциал i-го компонента, а x_i — брутто-молярн
доля i-го компонента в смеси.

Кроме того, известно [4], что при изменении состава указанных сист
по изотермам-изобарам сосуществования фаз

$$[d\mu_1]_{P,T} = 0, \text{ если } \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}}.$$

Поэтому, считая пар идеальным и учитывая, что для систем ж
кость — жидкость изотермические условия могут с большой точност
рассматриваться как изотермо-изобарические, будем иметь:

$$\left[\frac{d\ln p_1}{dx_1}\right]_{T,\,\frac{x_2}{x_3}} > 0; \quad (\ldots$$

$$\left[\frac{d\ln p_2}{dx_2}\right]_{T,\,\frac{x_1}{x_3}} > 0; \quad (\ldots$$

$$\left[\frac{d\ln p_3}{dx_3}\right]_{T,\,\frac{x_1}{x_2}} > 0 \quad (\ldots$$

и

$$[d\ln p_1]_T \simeq 0, \text{ если } \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \quad (\ldots$$

Если известно положение нод жидкость — жидкость, то выражен
(10) — (13) дают возможность заранее предсказать характер изменен
парциальных давлений летучих компонентов при изменении соста
тройных расслаивающихся растворов по бинодальным кривым и тем
мым позволяют сопоставить экспериментальные данные с требования
термодинамической теории.

В настоящей статье изложены результаты экспериментального исс
дования равновесия жидкость — жидкость — пар в системе триэт
амин — фенол — вода при 15 и 35° С. Экспериментальные результа
проанализированы на основе вышеизложенных положений трехфазн
равновесий.

Экспериментальная часть

Экспериментальная методика описана в предшествующей статье [
Результаты определения величин общего и парциальных давлений па
для системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 15 и 35° С приведены
табл. 1 и 2

Данные, представленные в табл. 1, графически изображены на рис.

Из таблиц видно, что значения парциальных давлений воды в ря
случаев превышают давление пара чистой воды. Это так же, как и в сл
чае двойной системы $(C_2H_5)_3N$ — H_2O, объясняется образованием в па

Таблица 1

Величины общего и парциальных давлений пара компонентов тройных расслаивающихся растворов

$(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$ при 15° С

№ нод	$x^{(1)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	Составы паров в мол. %			Давления в *мм* рт. ст.			
		$x^{(3)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(3)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(3)}_{H_2O}\cdot 100$	$P_{(C_2H_5)_3N}$	$P_{C_6H_5OH}$	P_{H_2O}	P
1	—	—	0,50	99,5	—	0,060	12,6	12,6
3	0,04	0,20	0,50	99,3	0,02	0,060	12,6	12,6
5	0,15	0,75	0,35	98,9	0,10	0,037	12,5	12,6
8	0,50	11,3	0,20	88,5	1,60	0,030	13,1	14,7
9	0,77	19,4	0,20	80,4	3,30	0,029	13,6	16,9
10	1,15	41,5	0,10	58,4	9,40	0,021	13,2	22,6
11	1,29	51,0	0,10	48,9	13,5	0,023	12,9	26,4
12	1,40	56,3	0,08	43,6	16,5	0,021	12,8	29,3
13	1,46	60,2	0,05	39,7	19,1	0,015	12,6	31,7
14	1,55	63,0	0,05	36,9	21,3	0,016	12,5	33,8
15	1,82	68,8	0,04	31,2	27,3	0,015	12,3	39,6
16	2,25	70,8	0,04	29,2	29,3	0,016	12,1	41,4
23	7,00	69,4	0,02	30,6	32,2	0,014	14,2	46,4

Таблица 2

Величины общего и парциальных давлений пара компонентов тройных расслаивающихся растворов $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$ при 35° С

№ нод	$x^{(2)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	Составы паров в мол. %			Давления в *мм* рт. ст.			
		$x^{(3)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(3)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(3)}_{H_2O}\cdot 100$	$P_{(C_2H_5)_3N}$	$P_{C_6H_5OH}$	P_{H_2O}	P
1	—	—	0,70	99,3	—	0,27	41,6	41,9
2	9,50	0,33	0,67	99,0	0,14	0,26	41,7	42,1
3	16,7	8,30	0,30	91,4	3,80	0,13	42,5	46,4
4	24,0	21,8	0,20	78,0	12,2	0,13	43,7	56,0
5	35,5	38,4	0,20	61,4	28,0	0,12	44,7	72,8
6	43,3	54,4	0,10	45,5	50,1	0,10	41,9	92,1
7	51,5	63,0	0,10	36,9	68,6	0,10	40,1	108,8
8	64,2	67,6	0,06	32,3	84,2	0,08	40,2	124,5
9	75,4	68,9	—	31,1	97,3	—	43,9	141,2

соединений триэтиламина [6]. Данные табл. 1 и 2, рассчитанные без учета этого обстоятельства, правильно отражают общий ход изменения парциальных давлений триэтиламина и фенола, но при содержании триэтиламина в паре, равном приблизительно 65—75 мол. %, дают неверные сведения о направлении изменения парциального давления воды.

Обсуждение результатов

Условимся называть 1,2 и 3-им компонентами соответственно — воду, триэтиламин и фенол; 1-й фазой — водный слой, 2-й фазой — фенольный слой и 3-й фазой — пар.

Температура 15° С. В предыдущей статье [5] были изложены результаты исследования равновесия жидкость — жидкость для системы

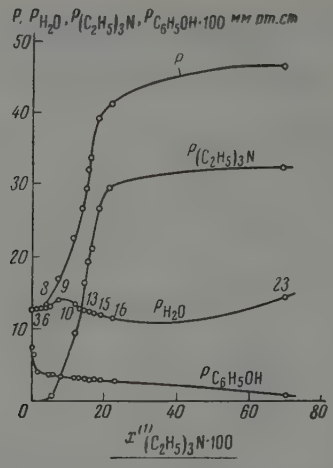


Рис.1. Кривые общего и парциальных давлений пара системы $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O при 15°C

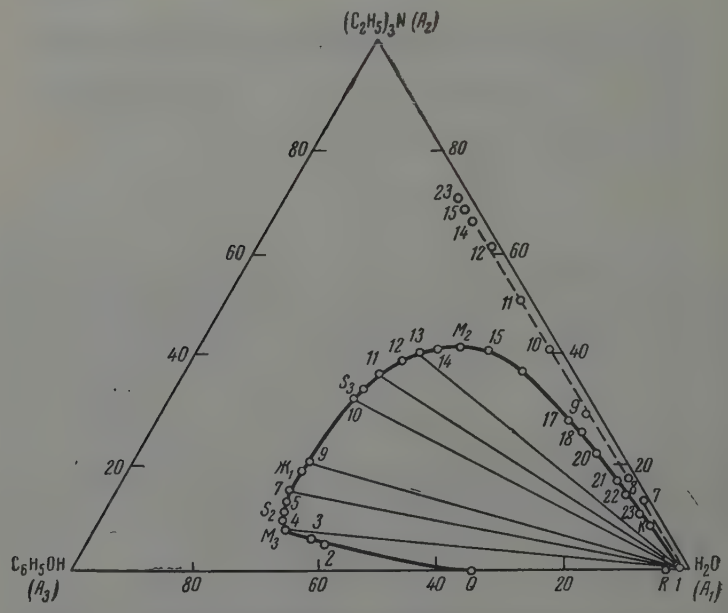


Рис. 2. Изотерма расслаивания системы $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O при 15°C

$_2H_5)_3N \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$ при 15° С. Изотерма расслаивания QKR, строенная по этим данным, изображена на рис. 2.

Цифрами на бинодальной кривой обозначены концы нод жидкость — идкость; буквами S_2 и S_3 — точки касания секущих, проведенных из ршин треугольника Гиббса, отвечающих 2-му и 3-му компонентам; квами M_3, m_1 и M_2 — точки, в которых молярные доли соответствую- их компонентов принимают экстремальные значения. Кроме того, на ис. 2 проведены некоторые ноды жидкость — жидкость и нанесена ли- ия составов пара (пунктирная кривая), на торой цифрами обозначены концы нод жид- сть — пар.

Диаграмма фазовых эффектов для ветви K изотермы расслаивания изображена на ис. 3. Пунктирными линиями на диаграмме казано положение концов некоторых нод идкость — жидкость.

Из рис. 2 видно, что на всем протяжении нодальной кривой

$$x_3^{(2)} > x_3^{(1)} \tag{14}$$

$$x_3^{(3)} < x_3^{(1)}, \tag{15}$$

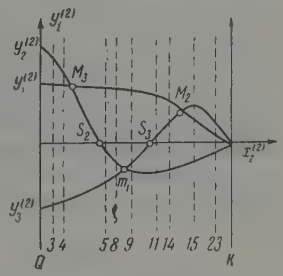


Рис. 3. Диаграмма фазовых эффектов для ветви QK изотермы расслаивания при 15°С

из табл. 1 следует, что при любых составах пара

$$x_2^{(3)} > x_2^{(1)}. \tag{16}$$

Отсюда вытекает, что вершины треугольников, построенных путем единения точек составов сосуществующих фаз, т. е. точек $C^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)})$, $^{(2)}(x_1^{(2)}, x_2^{(2)})$ и $C^{(3)}(x_1^{(3)}, x_2^{(3)})$, в порядке их нумерации, следуют друг за угом по часовой стрелке, в то время как вершины треугольника Гиббса (H_2O), A_2 $[(C_2H_5)_3N]$ и A_3 (C_6H_5OH) пронумерованы против часовой стрелки. Поэтому при всех составах сосуществующих фаз справедливо:

$$\delta_x < 0. \tag{17}$$

Из диаграммы фазовых эффектов рис. 3 видно, что

на участке Qm_1 $y_2^{(2)} - y_3^{(2)} > 0$; (18)

на участке m_1K $y_2^{(2)} - y_3^{(2)} < 0$; (19)

на участке QM_2 $y_1^{(2)} - y_3^{(2)} > 0$; (20)

и на участке M_2K $y_1^{(2)} - y_3^{(2)} < 0$. (21)

Отсюда, используя выражения (1) и (2) и учитывая расположение чек m_1 и M_2 на изотерме расслаивания (рис. 2 и 3), легко установить о на кривых $P - x_1^{(2)}$ и $P - x_2^{(2)}$ должны выполняться следующие нера- нства:

на участке между точками, соответствующими 1 и 8 нодам,

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(2)}}\right]_T < 0; \tag{22}$$

на участке между точками, соответствующими 9 и 23 нодам,

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(2)}}\right]_T > 0; \tag{23}$$

на участке между точками, соответствующими 1 и 14 нодам,

$$\left[\frac{dp}{dx_2^{(2)}}\right]_T > 0: \qquad (2$$

и на участке между точками, соответствующими 15 и 23 нодам,

$$\left[\frac{dp}{dx_2^{(2)}}\right]_T < 0. \qquad (2$$

На рис. 4 изображены проекции кривой общего давления пара ра слаивающегося раствора $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O.

Из рисунка видно, что ход проекций кривой общего давления удо летворяет выражениям (22) — (25).

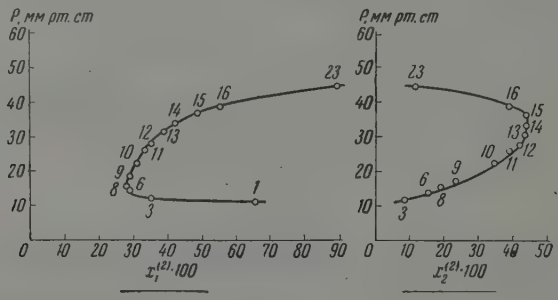


Рис. 4. Проекции пространственной изотермической кривой общего давления пара при 15°С системы $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O на координатные плоскости $P - x_1^{(2)}$ и $P - x_1^{(2)}$

Установим теперь, как должны изменяться величины парциальны давлений триэтиламина, фенола и воды при изменении состава раствор на бинодальной кривой. С этой целью обратимся к рис. 5, на котором сх матически изображена изотерма расслаивания для системы $(C_2H_5)_3N$ - C_6H_5OH — H_2O при 15°С. На графиках изображены некоторые нод жидкость — жидкость и их продолжения и показаны секущие, выходя щие из вершин A_2 и A_3 треугольника Гиббса.

Из рис. 5 видно, что при изменении состава гетерогенных смесе по секущим, проведенным из вершины A_2 концентрационного треугол ника (например, по секущей LA_2), в направлении увеличения содерж ния 2-го компонента, составы сосуществующих жидких фаз будут см щаться в сторону к критической точке. Из неравенства же (11) вытекае что парциальное давление 2-го компонента будет при этом возрастат Отсюда следует, что при увеличении молярной доли 2-го компонент (триэтиламина) в 1-й фазе его парциальное давление $(P_{(C_2H_5)_3N})$ долж постоянно возрастать.

При изменении брутто-состава гетерогенных смесей по секущим, вы ходящим из вершины A_3 треугольника Гиббса (например, по секуще RA_3), в сторону увеличения содержания 3-го компонента, составы сосу ществующих жидких фаз будут смещаться по направлению от критич ской точки (рис. 5), а парциальное давление 3-го компонента согласн (12) — возрастать.

Поэтому можно утверждать, что при увеличении содержания 2-го компонента (триэтиламина) в 1-й фазе парциальное давление 3-го компонента (фенола) должно непрерывно уменьшаться.

Из рис. 5 видно, что продолжения нод 1—6 пересекают сторону $A_1 A_3$ концентрационного треугольника; нода 7 совпадает с секущей, проведенной из вершины A_1; продолжения 8—12-й нод пересекают сторону $A_1 A_2$; нода 13 вновь совпадает с секущей, выходящей из вершины A_1, а продолжения нод 14—23 проходят вблизи упомянутой вершины. Отсюда следует, что при изменении состава гетерогенных смесей по секущим, проведенным из вершины A_1 треугольника Гиббса, в направлении увеличения содержания 1-го компонента, составы жидких фаз, отвечающих участку бинодальной кривой, расположенному между концами 1-й и 7-й нод, будут смещаться в сторону к критической точке; составы жидких фаз, отвечающих участку, лежащему между концами 7-й и 13-й нод,— в обратном направлении;

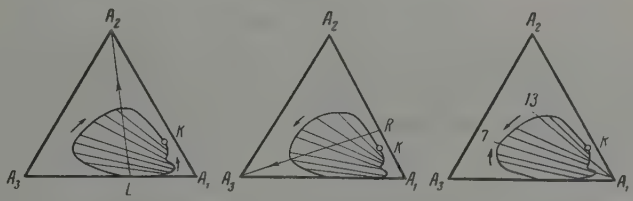


Рис. 5. Схемы изменения составов жидких фаз системы $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O при изменении брутто-состава гетерогенных смесей по секущим треугольника Гиббса при 15°С

составы жидких фаз, соответствующих нодам 7 и 13, будут оставаться неизменными, а составы жидких фаз, отвечающих участку, расположенному между концом 13-й ноды и критической точкой,— изменяться весьма незначительно.

Поэтому на основании (10) и (13) можно утверждать, что при увеличении содержания 2-го компонента (триэтиламина) в 1-й фазе парциальное давление 1-го компонента (воды) должно первоначально возрастать до точки, соответствующей концу 7-й ноды, затем уменьшаться до точки, отвечающей концу 13-й ноды, и далее оставаться практически постоянным.

Из рис. 1 видно, что экспериментальные данные находятся в качественном согласии с изложенными выше выводами. Что же касается смещения точек экстремумов на кривой P_{H_2O} — $x^{(1)}_{(C_2H_5)_3N \cdot 100}$ относительно оси концентраций и роста значений парциальных давлений воды на участке, расположенном между концом 13-й ноды и критической точкой, то указанные факты обусловлены, по-видимому, тем, что данные, изображенные на рис. 1, были рассчитаны без учета образования соединений в газообразной фазе.

Температура 35° С. Аналогичный анализ при помощи формул (1), (2) и (10) — (13) показывает, что экспериментальные данные об общем и парциальных давлениях для 35° С также находятся в качественном согласии с требованиями термодинамической теории трехкомпонентных трехфазных систем.

Выводы

1. Экспериментально определены общее и парциальные давления пара компонентов тройного расслаивающегося раствора $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH—H_2O при 15 и 35° С.

2. Показано, что экспериментальные данные находятся в согласии с термодинамической теорией тройных трехфазных систем.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, 8, 169, 1954.
2. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 28, 2021, 1954.
3. М. М. Щульц и А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, 22, 11, 1956.
4. А. В. Сторонкин и М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, 11, 154, 1954.
5. А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин, Ж. физ. химии, 33, 00, 1959.
6. А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин, Вестн. ЛГУ, 4, 100, 1958

INVESTIGATION OF THE TOTAL AND PARTIAL VAPOR PRESSURES OF THE SEPARATING-OUT TERNARY SOLUTION TRIETHYLAMINE-PHENOL-WATER AT 15 AND 35°C

A. V. Storonkin and *N. P. Markuzin* (*Leningrad*)

Summary

In the report the results are presented of determinations of the total and partial vapor pressures of the separating-out solutions $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$ at 15 and 35°C. The data are discussed from the standpoint of the thermodynamic theory for tricomponent triphase systems. The data on the total and partial vapor pressures have been found to be in agreement with those on the equilibrium between the liquid phases of the system $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$, presented in the previous communication.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

ОБМЕН ИОНОВ БАРИЯ И ВОДОРОДА НА ПЕРМУТИТАХ

П. Г. Синицын

Адсорбция ионов металлов из растворов на таких адсорбентах, как пермутиты, цеолиты, бентониты, глины и почвы, в сильной степени зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Зависимость адсорбции ионов металлов от концентрации водородных ионов в растворе дается уравнением, впервые выведенным Ланге Бергером и А. Н. Фрумкиным [1]

$$\Gamma_к = \alpha + \beta\, pH, \tag{1}$$

где α и β — константы.

Недостатком уравнения (1) является то, что оно дает зависимость адсорбированного количества только от pH раствора, между тем как Б. П. Никольский [2] теоретически пришел к заключению, что $\Gamma_к$ должно зависеть также и от концентрации катионов металлов.

Экспериментально было найдено [2], что обменная способность почв, определяемая равновесием в буферной системе, зависит не только от pH раствора, но и от концентрации катионов металлов. Было дано эмпирическое уравнение, выражающее эту зависимость в форме:

$$\Gamma_к = \alpha + \beta\, pH - \gamma\, pMe, \tag{2}$$

где α, β и γ — постоянные, pMe — отрицательный логарифм концентрации катионов металла.

Е. Н. Гапоном [3] было показано, что в уравнении (2) постоянная величина γ равна β/n, где n — валентность катионов металла, и термодинамически было им обосновано при помощи уравнений дифференциальных коэффициентов сорбции.

Таким образом, эмпирически найденная зависимость (2) и термодинамически обоснованная Е. Н. Гапоном должна иметь вид:

$$\Gamma_к = \alpha + \beta\left(pH - \frac{1}{n}\, pMe\right). \tag{3}$$

А. Н. Фрумкин [4] указал, что уравнение (1) было выведено для случая потенциалопределяющей адсорбции из предположения о постоянстве емкости двойного слоя C. В этом случае при отсчете потенциала от точки нулевого заряда имеет место соотношение, эквивалентное уравнению (1), а именно:

$$\varepsilon = C\varphi, \tag{4}$$

где ε — величина плотности заряда, C — емкость двойного слоя, φ — полная разность потенциалов двойного электрического слоя.

Из сравнений уравнения (1), (4) и (2) следует, что постоянство коэффициента β в (1) эквивалентно допущению о постоянстве емкости двойного электрического слоя C в (4), и вместе с тем наличие члена γpMe в уравнении (2) кажется противоречащим этому допущению.

В последних своих работах Е. Н. Гапон [5] дал новый вариант теоретического вывода уравнения (3), сделав допущение, что разность потенциалов на границе раздела почва — раствор электролита определяется активностью щелочи, а не активностью водородных ионов, как это принимается в теории А. Н. Фрумкина.

В работе [4] А. Н. Фрумкин показал, что к уравнению (3), а не к уравнению (1) приводят представления о двойном слое, учитывающие в общем случае влияние изменения концентрации раствора.

Исходя из того, что при наличии теплового движения в двойном слое постоянную емкость K имеет только та часть двойного слоя, которая лежит между поверхностью металла и плоскостью, в которой расположены центры ионов, находящихся на расстоянии их радиуса от поверхности металла, если пренебречь возможной деформацией ионов, в уравнение (4) должна входить не полная разность потенциалов φ, а

падение потенциала $\varphi - \psi_1$, где ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла:

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1). \tag{5}$$

Уравнение (5) было дано Штерном [6].

В присутствии постороннего катиона, если концентрация его не слишком низка [4],

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{hT} \ln C_{\text{Me}}. \tag{6}$$

Принимая во внимание, что $\varepsilon = -n\Gamma_{\text{K}}F$ для случая, когда потенциалопределяющим ионом является ион водорода, из (5) и (6) получается уравнение (3).

Вывод этого уравнения основан на допущении о малой поверхностной плотности аниона по сравнению с поверхностной плотностью n-валентного катиона.

Целью нашей настоящей работы являлась проверка применимости уравнения (3) к обмену ионов бария на пермутитах в широком интервале значения pH и при различных концентрациях бария в растворах.

Экспериментальная часть

Для исследования обмена ионов бария и водорода на пермутите нами был приготовлен натровый пермутит по рецептуре, предложенной Н. С. Курнаковым, Л. Г. Бергом и В. И. Свешниковой [7].

Состав полученного пермутита в весовых процентах был следующим: Na_2O — 7,78%, Al_2O_3 — 28,25%; SiO_2 — 40,77%; H_2O — 24,29% или в молях, принимая количество молей Al_2O_3 за единицу: 0,41 Na_2O, Al_2O_3, 2,44 SiO_2, 4,93 H_2O.

Для исследования обмена ионов бария и водорода на приготовленном пермутите было проведено два опыта с растворами, у которых значения pH изменялись от 4 до 12, а ионная сила растворов оставалась постоянной и равной в первом опыте $\mu = 0{,}1$, а во втором $\mu = 0{,}5$. Методика проведения обоих опытов была одинаковой и заключалась в следующем.

В небольшие стеклянные сосуды емкостью около 50 *мл*, защищенные от углекислоты воздуха, помещали по 1 *г* натриевого пермутита.

Насыщение пермутита барием велось следующим образом: через каждую навеску пермутита в течение 7 суток было пропущено по 4 *л* забуференных растворов с определенными значениями pH (через первую навеску раствор с pH = 4, через вторую — раствор с pH = 5 и т. д. до значения pH = 12). В последних порциях раствора, прошедшего через пермутит, определялись равновесные значения pH и равновесные концентрации ионов бария.

Исходные и равновесные значения pH растворов определялись с водородным электродом. Измеренные равновесные значения pH растворов, в пределах ошибки измерения этих величин, не отличались от значений pH исходных растворов. Концентрация бария в исходных и равновесных растворах определялась весовым путем, осаждением бария из растворов в виде сернокислого бария.

Забуференные растворы со значениями pH, равными 4,0 и 5,0, готовили при помощи уксусной кислоты и уксуснокислого бария, растворы со значениями pH, равными 6,0; 6,5, — с малеиновым ангидридом и малеинокислым барием; растворы со значениями pH, равными 8,0; 9,0 и 10, с борной кислотой и тетраборатом бария; растворы со значениями pH, равными 11,0 и 12,0, — добавлением к раствору соли бария раствора едкого бария.

Вытеснение поглощенного бария из пермутита производили 1 N раствором хлористого аммония, подкисленным HCl до значения pH = 4,2.

В течение 7 суток этого раствора было пропущено через каждую навеску пермутита по 1 *л*. Растворы с вытесненным из пермутита барием собирали в стаканы, упаривали их на водяной бане до небольшого объема и в них определяли барий в виде $BaSO_4$. Результаты опытов приведены на рисунке.

Обсуждение результатов

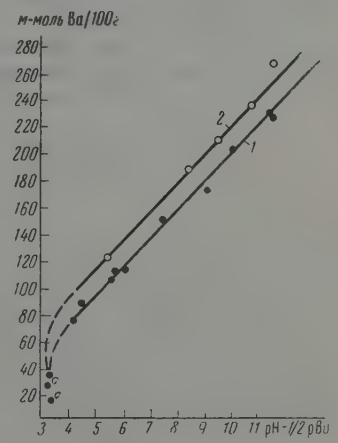
Из полученных нами данных видно (рисунок), что уравнение (3) вполудовлетворительно передает зависимость сорбции ионов бария от pH ствоpов и от pMe (в интервале значений pH от 5 до 12 и при концентрах бария, равных 0,031 и 0,160 *моль/л*).

Из рисунка видно также, что пять первых точек не укладываются на ямые линии. Эти точки получены для адсорбции бария из растворов значениями pH, приблизительно равными pH = 4 (или pH — $^1/_2$ pBa = 3,5).

Объяснение этому может быть дано различное. Для адсорбции колиства щелочи водородным платинированным углем из растворов электлитов [8] было получено также отклонение наблюденной нулевой точки сорбции вправо; причем наблюденная левая точка адсорбции лежала при I = 1, а должна была бы быть при I = 0,5.

А. Н. Фрумкин [8] отмечает, что этот виг при адсорбции на угле мог завить частью от адсорбции анионов, частью неполного обмена ионов водорода войном слое на ионы натрия, так как 1 *N* концентрация ионов водорода в нувой точке в этом случае является уже малой по сравнению с 1 *N* концентцией ионов натрия.

В нашем случае, когда мы имеем дело сорбцией ионов бария на пермутите, поженная сорбция металлических катиов по сравнению с нормальной, наблюемой при более высоких значениях pH ствоpов, может быть частично объясне- конкуренцией ионов водорода с ионами рия, частично тем, что при значениях I = 4 некоторая доля пермутита разруется (а при еще более низких значени- pH пермутит полностью растворяется кислоте).



Сорбция ионов Ba^{2+} пермутитом из растворов с ионной силой: *1* — $\mu = 0{,}1$ ($c_{Ba^{2+}} = 0{,}031$ *моль/л*) и *2* — $\mu = 0{,}5$ ($c_{Ba^{2+}} = 0{,}160$ *моль/л*)

На частичное разрушение пермутита (аналогичного по нашему строею) указывают В. И. Парамонова и Е. А. Матерова [9], которые шли, что при pH = 4 из пермутита в раствор переходило 4,8% SiO_2, о составляет приблизительно 12—15% распада пермутита.

Необходимо здесь остановиться на том, что сорбция ионов бария в засимости от pH растворов и концентрации ионов бария протекает не одиково на пермутитах различного состава, резко различающихся друг друга содержанием в них SiO_2.

В проведенном нами ранее исследовании [10] сорбции ионов бария на ромутите, который от приготовленного нами отличался резко повышенм содержанием SiO_2 (число молей SiO_2 в нем в 8,2 раза большее, чем в шем пермутите), мы получили прямолинейную зависимость сорбции рия от pH растворов для значений pH от 4,0 до 8,5 (прямая сорбции рия шла вверх под некоторым углом к линии абсцисс, на которой откладвались значения pH растворов).

При pH = 8,5 эта прямая имеет резкий излом вверх, и новая прямолийная зависимость сорбции бария от pH растворов наблюдалась для знаний pH от 8,5 до 12,0.

Это резкое увеличение сорбции в щелочной области было объяснено ми [10] тем, что здесь в обмене катионов кроме пермутитного ядра

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ участвует силикагель, в котором оно растворено В щелочной области на поверхности силикагеля появляются дополни тельные отрицательные заряды, за счет которых и получается резкое уве личение адсорбции ионов бария, дающее излом сорбционной прямой

В отличие от этого на приготовленном нами пермутите с нормальны содержанием SiO_2 (2 моля SiO_2 на 1 моль Al_2O_3) наблюдалась прямолинейная зависимость сорбции бария в зависимости от pH растворов (от pH – $^1/_2$ pBa) во всем изучаемом нами интервале значений pH (от pH = 5 д pH = 12) без всякого излома сорбционных прямых.

Выводы

Получены экспериментальные данные, показывающие, что уравнени (3) вполне удовлетворительно передает зависимость сорбции ионов бари от pH и pMe на пермутите с нормальным содержанием SiO_2 (2 моля SiO на 1 моль Al_2O_3), при изменении значения pH растворов от 5 до 12, с по стоянными ионными силами растворов $\mu = 0{,}1$ ($c_{Ba} \approx 0{,}031$ *моль/л*) $\mu = 0{,}5$ ($c_{Ba} \approx 0{,}160$ *моль/л*).

Московский технический институт рыбной промышленности и хозяйства им. А. И. Микояна

Поступила 27.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Lange u. R. Berger, Z. phys. Chem. A, **147**, 470, 1930; Andaue u. E. Lange, Z. phys. Chem., **156**, 246, 1931. А. Н. Фрумки Ж. физ. химии, 5, 240, 1934.
2. Б. П. Никольский, Почвоведение, 2, 180, 1934.
3. Е. Н. Гапон, Ж. физич. химии, **15**, 665, 1941.
4. А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 69, 821, 1949; Ж. физ. химии, 24, 244, 195 Philos. Mag., **40**, 378, 1920.
5. Е. Н. Гапон, Коллоидн. ж., 9, 29, 1947; Ж. физ. химии, **20**, 297, 1946.
6. O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508, 1924 (русский перевод, см. сб. стате «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, НКТП СССР, изд. 1936, Москва).
7. Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг и В. Н. Свешникова, Изв. АН СССР 1937.
8. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химия, 5, 240, 1934.
9. В. И. Парамонова и Е. А. Матерова, Почвоведение, 6, 65, 1940.
10. П. Г. Синицын, Ж. физ. химии, 25, 82, 1951.

EXCHANGE OF BARIUM AND HYDROGEN IONS ON PERMUTITES

P. G. Sinitsyn (Moscow)

Summary

Experimental data have been obtained showing that the sorption of barium ions permutite with normal SiO_2 content (2 moles SiO_2 per mole Al_2O_3) with respect to t pH and pMe is expressed quite satisfactorily by the equation $\Gamma_к = \alpha + \beta\,(pH - {}^1/_2 pBa_a)$ (over the range of pH values of the solution from 5 to 12, the ionic strengths bei constant at the values $\mu = 0.1$ ($c_{Ba} \approx 0.031$ *mole/l*) and $\mu = 0.5$ ($c_{Ba} \approx 0.160$ *mole/l*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII № 3

1959

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ИХ ЦЕПЕЙ

III. ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. А. Тагер и О. Попова

Обектами исследования служили четыре образца триацетилцеллюлозы, бладающие следующими характеристиками:

1	Молекулярный вес	140000	Ацетильное число, %		60,43
2	»	»	82000	»	» 61,77
3	»	»	48000	»	» 62,15
4	»	»	1360	»	» 65,71

Первые три образца были любезно предоставлены нам проф. П. В. Козловым, четвертый образец был получен нами [1, 2]; первые два образа по ацетильным числам были близки к триацетилцеллюлозе. С уменьшением молекулярного веса конечные группы играют все большую роль. Поэтому ацетильное число повышается.

В качестве низкомолекулярных жидкостей были взяты хлороформ и цетон из тех соображений, что в первом триацетилцеллюлоза хорошо астворяется, а во втором ограниченно набухает.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции хлороформа и ацетона первым образцом триацетилцеллюлозы.

Прежде всего обращает на себя внимание S-образный характер изоерм, отличающий их от изотерм на полистироле [3] и полиметилметакрилате [4]. Полученные изотермы напоминают изотермы воды на целлюлозе [5].

Из рис. 1 следует, что изотерма хлороформа идет гораздо круче изотермы ацетона. Однако, если экспериментальные данные выразить в *моль/г*, то, как следует из рис. 2, обе изотермы сливаются в одну кривую. то свидетельствует об одинаковой сорбции хлороформа и ацетона триацетилцеллюлозой. Отсюда изменения молярных химических потенциалов, ычисленные по уравнению $\Delta\mu_1 = RT\ln(p_1/p_1^0)$, равны для ацетона и хлороформа, а удельные величины отличаются.

Зависимость интегральных теплот растворения — ΔH от состава аствора представлена на рис. 3, из которого следует, что теплоты взаимодействия триацетилцеллюлозы с ацетоном и хлороформом, выраженые в *кал/г* раствора, одинаковы. Это означает, что величины ΔH *кал/г*, ычисленные методом пересечения отрезков [6], для обеих жидкостей таке равны. Однако, если выразить зависимость теплоты взаимодействия тих же жидкостей с триацетилцеллюлозой от количества молей сорбирующейся жидкости, то наблюдается различие (рис. 4). Из рисунка видно, то кривая хлороформа проходит выше кривой ацетона. Это означает, то при одинаковом количестве молей сорбирующейся жидкости сорбция лороформа сопровождается бо́льшим тепловым эффектом по сравнению сорбцией ацетона.

Таким образом, если изменение термодинамических функций относить 1 молю растворителя, то значения $\Delta\mu_{1\,мол}$ у хлороформа и ацетона равны, значения $\Delta\overline{H}_{1\,мол}$ — не равны; если же изменение термодинамических

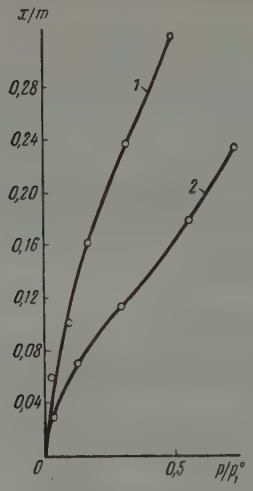


Рис. 1

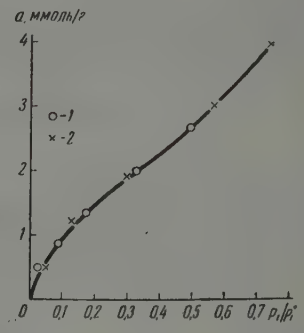


Рис. 2

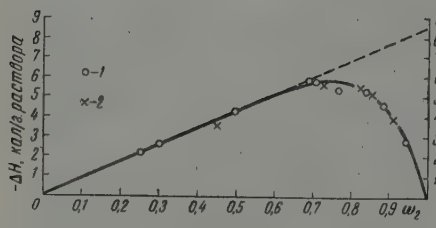


Рис. 3

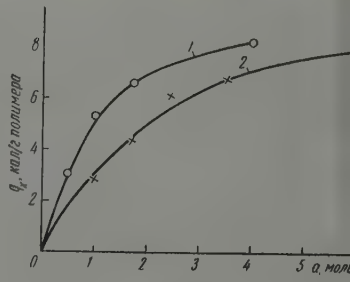


Рис. 4

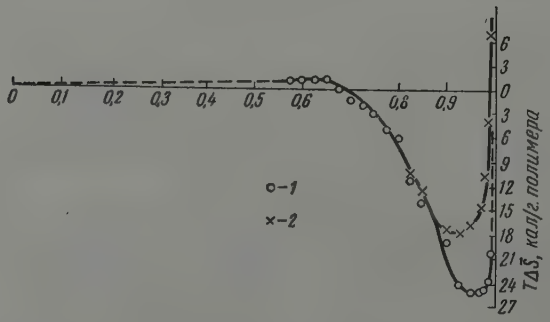


Рис. 5

Рис. 1. Изотермы сорбции. *1* — триацетилцеллюлоза — хлороформ; *2* — триацети целлюлоза — ацетон

Рис. 2. Изотерма сорбции на высокомолекулярном образце триацетилцеллюлоз *1* — хлороформ; *2* — ацетон

Рис. 3. Зависимость ΔH от состава раствора: *1* — триацетилцеллюлоза — хлорофор *2* — триацетилцеллюлоза — ацетон

Рис. 4. Интегральная теплота сорбции триацетилцеллюлозой: *1* — хлороформ 2 — ацетона

Рис. 5. Зависимость $T\Delta\overline{S}_1$ от состава раствора: *1* — триацетилцеллюлоза — хлорофор *2* — триацетилцеллюлоза — ацетон

ункций выражать в удельных величинах, то у этих жидкостей разные значения $\Delta\mu_{1\,уд}$ и одинаковые значения $\Delta\overline{H}_{1\,уд}$.

Так как величины $\Delta\mu_1$ (*кал/г*) не равны, а величины $\Delta\overline{H}_1$ (*кал/г*) равны, , очевидно, изменения энтропии $T\Delta\overline{S}_1$, для обеих жидкостей, вычисленные по уравнению:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\overline{H}_1 - T\Delta\overline{S}_1, \quad (1)$$

олжны быть разными.

Зависимость этих величин от состава раствора представлена на рис. 5, з которого следует, что сорбция обеих жидкостей сопровождается резким меньшением энтропии, несколько бо́льшим для хлороформа. Общий характер зависимости — такой же, как при сорбции на полистироле [3]

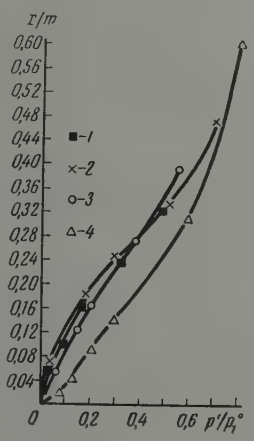


Рис. 6

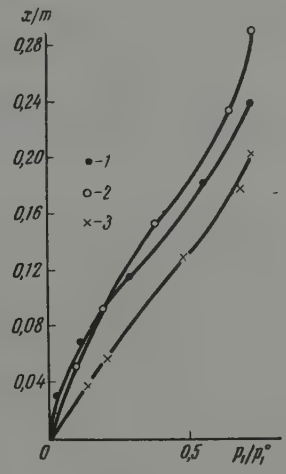


Рис. 7

Рис. 6. Изотермы сорбции хлороформа: *1* — триацетилцеллюлозой 1; *2* — триацетилцеллюлозой 2; *3* — триацетилцеллюлозой 3; *4* — триацетилцеллюлозой 4

Рис. 7. Изотермы сорбции ацетона: *1* — триацетилцеллюлозой 1; *2* — триацетилцеллюлозой 2; *3* — триацетилцеллюлозой 3

полиметилметакрилате [4], и также не зависит от природы растворителя [1]. Следовательно, эта закономерность связана только с природой полимера.

Вся совокупность приведенных данных — высокая сорбционная способность, сопровождающаяся значительным выделением тепла и уменьшением энтропии сорбирующейся жидкости,— все это свидетельствует о наличии рыхлой упаковки макромолекул триацетилцеллюлозы [4, 6].

На рис. 6 представлены изотермы сорбции хлороформа, а на рис. 7 — ацетона, образцами триацетилцеллюлозы разного молекулярного веса.

Из рис. 6 следует, что для двух наиболее высокомолекулярных образцов все точки практически ложатся на одну кривую. Несколько меньше сорбирует образец молекулярного веса 48 000 при малых относительных давлениях пара, затем изотерма пересекает изотермы более высокомолекулярных образцов. Значительно ниже идет изотерма для низкомолекулярного образца; при этом она также пересекает две остальные изотермы. Изотерма низкомолекулярного образца не имеет столь резко выраженного S-образного характера, но она также очень круто поднимается вверх. Это свидетельствует о том, что даже очень низкомолекулярные образцы триацетатов целлюлозы обладают высокой сорбционной способностью.

Тот же характер зависимости сорбционной способности полимеров от в
личины молекулярного веса следует из рис. 7.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал свидетел
ствует о том, что заметное увеличение сорбционной способности в ря

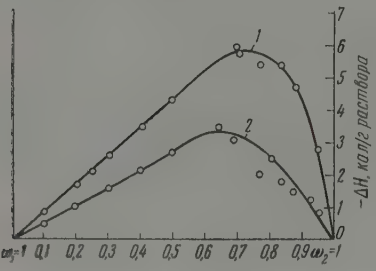


Рис. 8. Зависимость ΔH от состава хлороформенного раствора: *1* — триацетилцеллюлозы 1; *2* — триацетилцеллюлозы 4

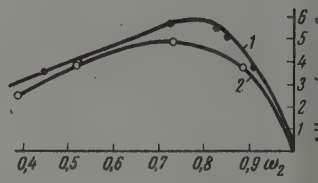


Рис. 9. Зависимость ΔH от соста
ацетонового раствора: *1* — триац
тилцеллюлозы 1; *2* — триацетилце
люлозы 3

триацетилцеллюлоз наблюдается в области молекулярных весов приме
но до 50000—70000. Образцы более высокого молекулярного веса облад
ют практически одинаковой сорбционной способностью.

На рис. 8 представлены кривые зависимости $\Delta H = f(\omega_2)$ для систем
триацетилцеллюлоза — хлороформ. Из рисунка следует, что теплота ра
творения наиболее высокомолекуля
ного образца значительно больше те
лоты растворения самого низком
лекулярного образца. Особенно о
четливо это различие видно из сра
нения максимальных значений па
циальных теплот разбавления, вы
численных из кривых рис. 8 методо
пересечения отрезков [7]. Так, пр
никновение первых порций хлор
форма в фазу низкомолекулярно
триацетилцеллюлозы сопровождае
ся тепловым эффектом 13,2 *кал/г* хл
роформа; при сорбции хлорофор
высокомолекулярных образцов вы
деляется 47 *кал/г* хлороформа. Сл
довательно, при очень большой ра
нице в молекулярных весах образцо
наблюдается значительная разни
в тепловых эффектах сорбции. В
же время сравнение теплот сорбци
двух высокомолекулярных образцо
указывает на очень небольшую ра
ницу в их поведении (рис. 9).

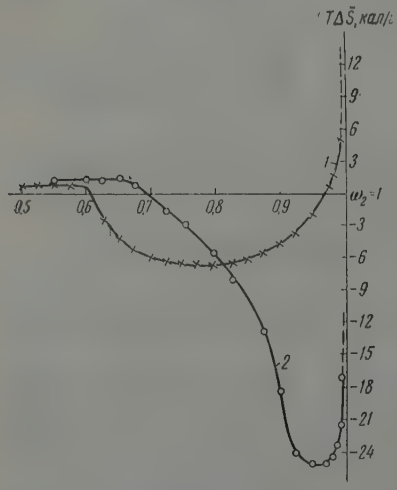


Рис. 10. Зависимость $T\,\Delta\bar{S}_1$ от состава хлороформенного раствора: *1* — триацетилцеллюлозы 1; *2* — триацетилцеллюлозы 4

На рис. 10 представлена завис
мость $T\,\Delta\bar{S}_1 = f(\omega_2)$ для системы тр
ацетилцеллюлоза — хлороформ. Из рисунка следует, что для обоих обра
цов, в том числе и для очень низкомолекулярного, сорбция молекул хл
роформа сопровождается уменьшением энтропии. Следовательно, здесь м
сталкиваемся с явлением, наблюдавшимся нами при сорбции полимети
метакрилатами [4]. Причина уменьшения энтропии при взаимодействи

изкомолекулярных полярных веществ с растворителями состоит в ориен-ции молекул растворителя на полярных группах полимера [4]. Эта риентация имеет место и для высокомолекулярных образцов. Однако до-олнительное уменьшение энтропии в последнем случае может быть объяс-но рыхлой упаковкой стеклообразного высокомолекулярного вещества данном случае высокомолекулярной триацетилцеллюлозы), а следо-тельно, наличием внутренней поверхности, на которой могут образо-ваться ориентированные адсорбционные слои.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, о сорбция низкомолекулярных жидкостей триацетилцеллюлозами под-иняется закономерностям, установленным нами ранее для полистиролов полиметилметакрилатов. Эти закономерности коротко могут быть сфор-улированы следующим образом: значительное выделение тепла при сорб-ии, в частности, выделение тепла при взаимодействии полимера с собст-нным гидрированным мономером, очень большие положительные пар-иальные теплоты разбавления и уменьшение энтропии низкомолекуляр-ого компонента в начальной стадии сорбции, сравнительно высокая сорб-ионная способность, большое сжатие при растворении [8]. С увеличени-м молекулярного веса полимера увеличивается его сорбционная способ-ость, увеличиваются интегральные и дифференциальные теплоты и умень-ается энтропия смешения растворителя.

Это свидетельствует о существовании группы полимеров, имеющих ного общего в своем строении, заключающегося, во-первых, в их общем изическом состоянии: полимеры — полистирол, полиметилметакрилат триацетилцеллюлоза — при температурах опыта 25° С находились в теклообразном состоянии при температуре, много ниже их температур стеклования. Однако было показано, что сорбция паров низкомолекуляр-ых жидкостей поливиниловым спиртом, находящимся также в стекло-бразном состоянии, подчиняется иным закономерностям [9—11]. Следо-ательно, дело не только в едином физическом состоянии этих полимеров.

Общее между полистиролом, полиметилметакрилатом и триацетилцел-олозой заключается в том, что в стеклообразном состоянии цепи их рых-упакованы. Несмотря на релаксационный характер этой рыхлости, ремя релаксации настолько велико, что в начальной стадии сорбции эти олимеры играют роль микропористых сорбентов по отношению к парам рбирующей жидкости. Микропористость является причиной более высо-ой сорбционной способности этих полимеров по сравнению с поливини-овым спиртом, выделения тепла и уменьшения энтропии при сорбции. менно такое изменение термодинамических свойств наблюдается при рбции паров пористыми твердыми сорбентами типа активированного ля или силикагеля [12]. Следовательно, по своим свойствам рыхло упа-ованные стеклообразные полимеры приближаются к пористым коллоид-ым сорбентам.

В этом отношении большой интерес представляет изменение всех тер-одинамических свойств растворов исследованных полимеров с ростом молекулярного веса. При исследовании полимергомологических рядов четливо можно проследить переход от свойств, присущих низкомолеку-рным жидкостям, к свойствам пористых сорбентов. Здесь проявляется ромежуточное положение, которое занимают высокомолекулярные ве-ества между низкомолекулярными жидкостями и коллоидными сорбен-ми. Ближе к низкомолекулярным жидкостям расположены полимеры гибкими цепями, находящиеся в высокоэластическом состоянии, потом дут плотноупакованные жесткие полимеры, затем рыхло упакованные ысокомолекулярные стекла и коллоидные сорбенты.

Следует заметить, что, несмотря на такой постепенный переход, проме жуточное положение, которое занимают высокомолекулярные соедин ния, не стирает качественных отличий, существующих между истинным растворами, образующимися при смешении низкомолекулярных жидк стей и коллоидными сорбентами.

Выводы

1. Изучены сорбционная способность и теплота растворения четыре образцов триацетилцеллюлозы разного молекулярного веса. Рассчитан величины $\Delta\mu_1$, $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{S}_1$.

2. Показано, что высокомолекулярные образцы триацетилцеллюлоз обладают высокой сорбционной способностью, сорбция сопровождаетс выделением тепла и резким уменьшением энтропии растворителя.

3. Показано, что по мере увеличения молекулярного веса триацетил целлюлозы возрастает сорбционная способность, интегральные и диф ференциальные теплоты становятся более положительными, и парциал ная энтропия смешения растворителя становится более отрицательно

4. Полученные экспериментальные данные обсуждены совмест с предыдущими данными по термодинамике растворения полистиро и полиметилметакрилатов. Показано, что рыхло упакованные высоком лекулярные стекла по своим свойствам близки к коллоидным сорбента

Свердловский государственный университет

Поступила 8.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 195
2. А. А. Тагер, Ж. высокомолекулярных соединений, № 1, 1959.
3. А. А. Тагер и Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина и В. Доронина, Ж. фи химии, 33, 335, 1959.
5. Х. У. Усманов и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 28, 224, 1954.
6. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Ж. физ. хими 29, 883, 1955.
7. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Москва, стр. 218,1952.
8. Т. В. Гатовская и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 30, 2051, 1956.
9. А. А. Тагер, А. Смирнова и Н. Сысуева, Научные доклады Выс шк., № 1, 135, 1958.
10. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 32, 2694, 1958.
11. А. А. Тагер и М. М. Иовлева, Ж. физ. химии,32, 1774, 1958.
12. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, Москва, 1948.

THE EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT OF VITREOUS POLYMERS ON TH CHAIN PACKING DENSITY

III. TRIACETYLCELLULOSE

A. A. Tager* and *O. Popova (*Sverdlovsk*)

Summary

The sorption capacity and heat of solution of four triacetylcellulose specimens different molecular weights have been studied. The values for $\Delta\mu_1$, $\Delta\overline{H}_1$ and $\Delta\overline{S}_1$ we calculated. The high molecular weight specimens have been shown to possess considerab capacities for sorption, the latter being accompanied by evolution of heat and a sha decrease in the entropy of the solvent. The sorption capacity of the triacetylcellulo has been shown to increase with increase in its molecular weight and the integral a differential heats of sorption to become more positive, whereas the partial entropy mixing of the solvent becomes more negative.

A discussion has been presented of the data obtained together with previous data the thermodynamics of dissolution of polystyrenes and polymethylmethacrylat It has been shown that the properties of densety packed high molecular glasses approa those of colloidal sorbents.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗОЛОТА С СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ. II

Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин и В. И. Лебедев

В предыдущей статье [1] была описана методика работы и приведены нные по давлению насыщенных паров чистых твердых золота, серебра меди. В этой статье мы останавливаемся на результатах работы по изрению парциальных давлений пара золота, серебра и меди в их твер-х растворах. В работе были использованы радиоактивные изотопы ^{198}, Ag^{110} и Cu^{64}. Химическая чистота металлов соответствовала 99,9%. бота проводилась методом Кнудсена на приборе, описанном в предыду-й статье [1]. Экспериментальные данные по парциальным давлениям ра компонентов твердых сплавов золота с серебром и золота с медью ли обработаны методом наименьших квадратов и представлены в виде авнений прямых $\lg P_i = A + B/T$ в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Парциальные давления пара золота и серебра в твердых растворах Au — Ag

Состав сплава, ат. %		Постоянные уравнения $\lg P_i = A + /BT$			
		Au		Ag	
Au	Ag	A	$-B$	A	$-B$
15	85	8,1302	18740	—	—
20,5	79,5	—	—	8,8580	14200
29	71	8,3843	18620	8,5405	14200
56,5	43,5	—	—	8,5405	14330
60	40	8,5584	18210	—	—
68	32	8,6580	18230	—	—
81,3	18,7	8,7399	18190	8,3381	14740

Таблица 2

Парциальные давления пара золота и меди в твердых растворах Au — Cu

Состав сплава, ат. %		Постоянные уравнения $\lg P_i = A + B/T$			
		Au		Cu	
Au	Cu	A	$-B$	A	$-B$
9,5	90,5	7,9651	18730	—	—
16,2	83,8	—	—	9,3082	17420
29,5	70,5	—	—	9,3030	17503
34,7	65,3	8,3324	18400	—	—
50	50	—	—	9,0535	17506
70,4	29,6	—	—	8,9560	17820
74,7	25,3	8,6006	18080	—	—
89,66	10,34	—	—	8,4602	17791
94,3	5,7	8,8730	18270	—	—

Из полученных уравнений для давления насыщенного пара чисты металлов и парциальных давлений пара золота, серебра и меди в спл вах Au — Ag и Au — Cu были рассчитаны активности для 1250 и 1111° Расчет велся по формуле $a_i = p_i / p_i^0$, где a_i — активность i-го компонент p_i — его парциальное давление в сплаве, p_i^0 — давление насыщенного па чистого i-го компонента. Используя опытные значения коэффициент активностей и уравнение Гиббса — Дюгема, в нижеприведенной форме

$$\lg \gamma_1^{(N_1)} - \lg \gamma_1^{(N_1')} = -\int_{N_1'}^{N_1} \frac{N_2}{N_1} d \lg \gamma_2, \quad (1)$$

где $\gamma_1^{(N_1)}$ и $\gamma_1^{(N_1')}$ — коэффициенты активностей компонента 1 при моля ной концентрации N_1 и N_1', γ_2 — коэффициент активности компонента мы рассчитали методом последовательных приближений при графическо

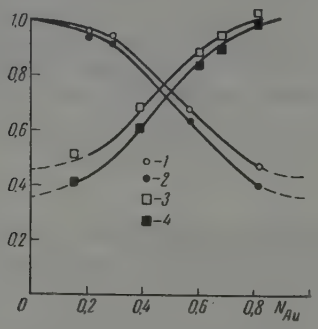


Рис. 1. Коэффициенты активности компонентов твердого раствора Au—Ag: 1,2 Ag для 1250 и 1111°K и 3,4—Au для тех же температур. Сплошные кривые построены по вычисленным значениям

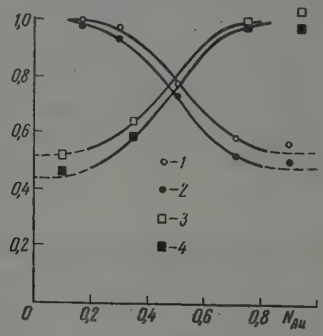


Рис. 2. Коэффициенты активности компонентов твердого раствора Au—Cu: 1,2 — Cu для 1250 и 1111°K и 3, 4 для Au для тех же температур. Сплошные кривые — рассчитаны

интегрировании коэффициенты активностей обоих компонентов в облас концентраций от 0,2 N_i до 0,8 N_i, которые наилучшим образом отвечак опытным данным и удовлетворяют уравнению (1).

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные и рассчитанные велич ны коэффициентов активностей компонентов для сплавов золота с сере ром и золота с медью. Из полученных таким образом значений коэффицие тов активностей для двух разных температур были рассчитаны уравнени связывающие активности компонентов сплавов с температурой, кот рые могут быть представлены в виде линейной функции $\lg a_i - 1/T$. П лученные данные представлены в табл. 3 и 4.

Используя эти уравнения, мы рассчитали ряд парциальных и инте ральных термодинамических функций твердых растворов:

$$\Delta \overline{Z}_i = 4{,}575 \lg a_i; \quad (2)$$

$$\Delta \overline{S}_i = \frac{\partial (RT \ln a_i)}{\partial T} = 4{,}575 \frac{\partial (A_1 T + B_1)}{\partial T} = 4{,}575 A; \quad (3)$$

$$\Delta \overline{H}_i = \Delta \overline{Z}_i + \Delta \overline{S}_i T. \quad (4)$$

Здесь и в дальнейшем Z, S и H — термодинамический потенциал, эн ропия и энтальпия соответственно, а черта над символами обозначает па

Таблица 3

Активности компонентов твердых растворов золота и серебра

Состав сплава, ат. %		Постоянные уравнения $\lg a_i = A_1 + B_1/T$			
		Au		Ag	
Au	Ag	$-A_1$	$-B_1$	$-A_1$	$-B_1$
0,2	0,8	0,037	80	0,450	710
0,3	0,7	0,078	126	0,387	490
0,4	0,6	0,143	174	0,291	370
0,5	0,5	0,217	241	0,206	280
0,6	0,4	0,267	378	0,155	180
0,7	0,3	0,323	557	0,119	90
0,8	0,2	0,364	640	0,074	50

Таблица 4

Активности компонентов твердых растворов золота и меди

Состав сплава, ат. %		Постоянные уравнения $\lg a_i = A_1 + B_1/T$			
		Au		Cu	
Au	Cu	$-A_1$	$-B_1$	$-A_1$	$-B_1$
0,2	0,8	0,424	671	0,072	40
0,3	0,7	0,414	416	0,076	125
0,4	0,6	0,324	297	0,114	200
0,5	0,5	0,229	212	0,190	270
0,6	0,4	0,169	121	0,256	400
0,7	0,3	0,117	61	0,375	470
0,8	0,2	0,056	51	0,559	500

Таблица 5

Твердые растворы золото — серебро, 900°C

N_{Au}	$\Delta\bar{Z}_{Au}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{S}_{Au}$	$\Delta\bar{H}_{Au}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{Z}_{Ag}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{S}_{Ag}$	$\Delta\bar{H}_{Ag}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta Z_{смеш}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta S_{смеш}$	$\Delta H_{смеш}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$
0,8	—562	0,167	—367	—5660	2,058	—3247	—1582	0,545	—942
0,7	—997	0,420	—504	—4315	1,771	—2237	—1992	0,825	—1024
0,6	—1565	0,655	—797	—3253	1,331	—1691	—2240	0,925	—1154
0,5	—2264	0,992	—1100	—2385	0,943	—1279	—2325	0,968	—1189
0,4	—3160	1,221	—1728	—1652	0,710	— 820	—2193	0,914	—1183
0,3	—4280	1,477	—2547	—1050	0,545	— 411	—2019	0,824	—1052
0,2	—5540	2,081	—3097	—626	0,339	— 229	—1609	0,687	—804

Таблица 6

Твердые растворы золото — медь, 880°C

N_{Au}	$\Delta\bar{Z}_{Au}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{S}_{Au}$	$\Delta\bar{H}_{Au}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{Z}_{Cu}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{S}_{Cu}$ $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta\bar{H}_{Cu}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta Z_{смеш}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	$\Delta S_{смеш}$	$\Delta H_{смеш}$, $\frac{кал}{г\text{-}атом}$
0,8	— 529	0,257	— 233	—5237	2,557	—2290	—1471	0,717	— 644
0,7	— 897	0,536	— 279	—4127	1,715	—2150	—1865	0,889	— 840
0,6	—1392	0,748	— 553	—3183	1,170	—1833	—2121	0,916	—1064
0,5	—2180	1,047	— 973	—2235	0,870	—1232	—2208	0,959	—1103
0,4	—3066	1,480	—1360	—1517	0,522	— 915	—2136	0,905	—1093
0,3	—4083	1,892	—1902	— 970	0,346	— 572	—1903	0,809	— 971
0,2	—5307	1,938	—3070	— 560	0,329	— 181	—1509	0,651	— 759

циальные величины. Интегральные термодинамические величины был найдены из общего соотношения:

$$G = \Sigma_i N_i \overline{G}_i, \quad (5$$

где G — какая-либо интегральная термодинамическая величина, а $\overline{G}_i$ — соответствующая термодинамическая величина для концентрации N_i. По лученные данные приведены в табл. 5 и 6.

Обсуждение результатов

Для сравнения результатов, полученных методом измерения парциаль ных давлений пара, с результатами, полученными другими методами, ли тературные данные для активностей серебра и активностей меди был

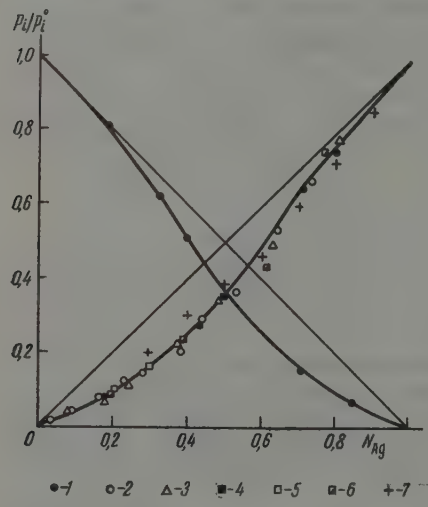


Рис. 3. Сравнительные данные по акти вности серебра в сплавах Au—Ag: *1* — наши данные по активности золота и серебра; *2* — данные работы [2] по активности серебра; *3* — данные работы [3]; *4* — данные работы [4]; *5* — данные работы [5] по активности серебра; *6* — данные работы [6]; *7* — данные работы [7]

экстраполированы до 900° С (Au — Ag) и 880° С (Au — Cu). На рис. 3 и 4 изображены наши данные и экстраполированные данные других авторов. Как видно из рис. 3, наши данные для активности серебра хорошо согласуются с большинством литературных данных для сплавов золото — серебро.

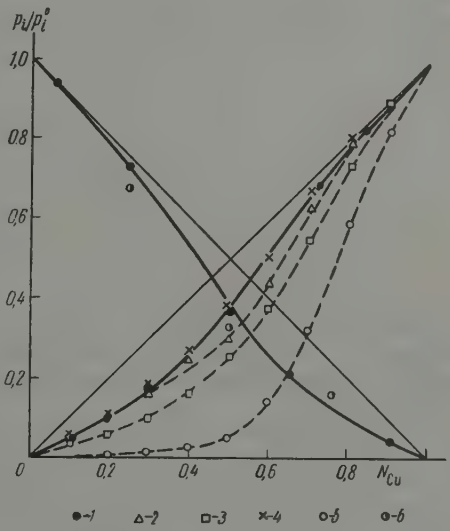
Для сплавов Au — Cu наши результаты близки к результатам Вагнера — Энгельгардта [2] (несколько больше в области высоких концентраций меди) и почти совпадают с результатами Хиша [9]. Результаты Вейбке и Куадта [8] занижены по сравнению с нашими. Данные Балесдента [10] вообще выпадают из всех имеющихся значений активностей меди*. Следует отметить, что наиболее близки к нашим данным результаты работ, проводившихся при температурах, наиболее близких к температурной области, в которой были сделаны наши измерения. Это указывает на то, что экстраполяция из области низких температур в область высоких температур, и наоборот, не может служить достаточным критерием правильности или ошибочности тех или иных данных. В то же время это зна-

* Данные Холла [11] представляют лишь качественный интерес, так как автор не приводит уравнений для парциальных давлений пара золота в сплавах Au—Cu.

ит, что da_i/dT, а следовательно, и $\Delta\overline{S}_i$, $\Delta\overline{H}_i$ и т. д., не будут постоянными ля больших интервалов температур.

Большой интерес представляет сравнение наших данных с данными, олученными для жидких сплавов. Для сравнения были использованы езультаты работ Ориани [12], в которых методом э. д. с. были измерены ктивности серебра и меди в жидких сплавах золота с серебром и золота медью вблизи температуры плавления.

Введем следующие обозначения: $\Delta S_{i,\text{пл}}$, $T_{i,\text{пл}}$ — энтропия плавления и емпература плавления чистого i-го компонента; $\Delta\overline{Z}_i^{\text{изб}}$ — избыточный арциальный термодинамический потенциал i-го компонента ($\Delta\overline{Z}_i^{\text{изб}} = \Delta\overline{Z}_i - RT\ln N_i$). Знаки (ж) и (т) будут обозначать, что соответствующие величины относятся к жидкому и твердому состоянию соответственно. аконец, все величины, отвечающие точке минимума на диаграмме состояния сплавов, будут обозначены обычным символом со звездочкой верху.



ис. 4. Сравнительные данные по ктивности меди в сплавах Au—Cu: — наши данные по активности золо- и меди; 2 — данные работы [3] активности меди; 3 — данные аботы [8] по активности меди; — данные работы [9] по активности меди; 5 — данные работы [10] активности меди; 6 — данные работы [11] по активности золота в интервале температур 730—943°C

Для i-го компонента можно написать $\overline{Z}_i = Z_i + RT\ln N_i + \Delta\overline{Z}_i^{\text{изб}}$. Для истого i-го компонента в точке плавления $Z_i^{(\text{т})} = Z_i^{(\text{ж})}$, а в области $\to T_{i,\text{пл}}$ (при $\Delta H_{i,\text{пл}} = \text{const}$):

$$Z_i^{(\text{т})} - Z_i^{(\text{ж})} = -(T_{i,\text{пл}} - T)\,\Delta S_{i,\text{пл}}. \qquad \text{(а)}$$

Если предположить, как это делает Вагнер [13], неизменность $\Delta\overline{S}_{i,\text{пл}}$ ля всех концентраций сплава, то, принимая во внимание, что $\overline{Z}^{(\text{т})} - \overline{Z}_i^{(\text{ж})} = 0$, получим

$$-(T_{i,\text{пл}} - T)\,\Delta S_{i,\text{пл}} + RT\ln N_i^{(\text{т})} - RT\ln N_i^{(\text{ж})} + \Delta\overline{Z}_i^{\text{изб}(\text{т})} - \Delta\overline{Z}_i^{\text{изб}(\text{ж})} = 0. \qquad \text{(б)}$$

сли на диаграмме термического равновесия имеется точка минимума, которой $N_i^{(\text{т})} = N_i^{(\text{ж})} = N_i^*$, то уравнение (б) перейдет в

$$\Delta\overline{Z}_i^{*\text{изб}(\text{т})} - \Delta\overline{Z}^{*\text{изб}(\text{ж})} = (T_{i,\text{пл}} - T^*)\,\Delta S_{i,\text{пл}}. \qquad (7)$$

Для интегральных величин в случае бинарного сплава, выражая N_1 через $(1-N_2)$ и принимая во внимание (7), получим

$$\Delta Z^{*\text{изб(т)}} - \Delta Z^{*\text{изб(ж)}} = [(1-N_2^*)\,\Delta\bar{Z}^{*\text{изб(т)}} + N_2^*\Delta\bar{Z}_2^{*\text{изб(т)}}] - \\ -[(1-N_2^*)\,\Delta\bar{Z}_1^{*\text{изб(ж)}} + N_2^*\Delta\bar{Z}^{*\text{изб(ж)}}] = \\ = (1-N_2^*)\,(T_{1,\text{пл}} - T^*)\,\Delta S_{1,\text{пл}} + N_2^*\,(T_{2,\text{пл}} - T^*)\,\Delta S_{2,\text{пл}}. \quad (8)$$

В дальнейшем разность

$$\Delta Z^{*\text{изб(т)}} - \Delta Z^{*\text{изб(ж)}} = \Delta Z^{*(\text{т})} - \Delta Z^{*(\text{ж})}$$

будем обозначать через $\Delta(\Delta Z)$.

Для системы Au — Cu точка минимума соответствует 884° С и состав 0,4 Cu — 0,6 Au.

Для системы Au — Ag, строго говоря, такой расчет провести невозможно. Однако приближенную оценку $\Delta(\Delta Z)$ удалось сделать для аналогичного по составу сплава 0,4 Ag — 0,6 Au, ввиду близости составов жидких и твердых фаз. В табл. 7 приведены рассчитанные по формуле (7) и полученные из экспериментальных данных величины $\Delta(\Delta Z)$.

Таблица 7

Система и состав	$\Delta(\Delta Z)_{\text{расч}}$, *кал/г-атом*	$\Delta(\Delta Z)_{\text{эксп}}$, *кал/г-атом*	$T^*_{\text{пл}}$, °С
0,4 Cu — 0,6 Au	+ 421	+ 546	884
0,4 Ag — 0,6 Au	0 (—9)	0 (—1)	1025

Для расчета $\Delta(\Delta H) = \Delta H^{(\text{т})} - \Delta H^{(\text{ж})}$ было использовано соотношение, вытекающее из уравнения Джонса для теплоемкости i-го компонента в жидкой и твердой фазе бинарного раствора:

$$\Delta(\Delta H) = \frac{\Delta H_{1\,\text{пл}} + \Delta H_{2\,\text{пл}}}{2} - \frac{(\Delta H_{1\,\text{пл}} + \Delta H_{2\,\text{пл}})\,T}{2T_{1\,\text{пл}}} - \\ - RT\left\{\bar{x}\ln\frac{x_{(\text{т})}(1-x_{(\text{ж})})}{x_{(\text{ж})}(1-x_{(\text{т})})} + \ln\frac{1-x_{(\text{т})}}{1-x_{(\text{ж})}}\right\}. \quad (8)$$

Здесь $\Delta H_{1\,\text{пл}}$ и $\Delta H_{2\,\text{пл}}$ — энтальпии плавления чистых 1 и 2 компонентов, $T_{1\,\text{пл}}$ — температура плавления 1-го компонента, $x_{(\text{т})}$ и $x_{(\text{ж})}$ — концентрация 1-го компонента в жидкой и твердой фазах, $\bar{x}$ — средняя концентрация компонента 1 для обеих фаз при температуре T. В точке минимума $T = T^*$ и $x_{(\text{т})} = x_{(\text{ж})}$, следовательно, последний член в уравнении (8) исчезнет.

Таблица 8

Система и состав	$\Delta(\Delta H)_{\text{расч}}$, *кал/г-атом*	$\Delta(\Delta H)_{\text{эксп}}$, *кал/г-атом*	T^*, °С
0,4 Cu — 0,6 Au	+ 447	+ 475	884
0,4 Ag — 0,6 Au	— 153	— 122	1025

Для сплава 0,4 Ag — 0,6 Au, как уже говорилось выше, последний член в уравнении (8) будет мал, и, следовательно, приближенно можно рассчитать $\Delta(\Delta H)$ по формуле (9)

$$\Delta(\Delta H) = \frac{\Delta H_{1\,\text{пл}} - \Delta H_{2\,\text{пл}}}{2} - \frac{\Delta H_{1\,\text{пл}} + \Delta H_{2\,\text{пл}}}{2T_{1\,\text{пл}}}\,T^*. \quad (9)$$

сли принять во внимание приближенный характер расчета и неизбежные кспериментальные ошибки, согласие рассчитанных и опытных величин ледует признать хорошим.

К рассчитанным из экспериментальных данных значениям термодинаических функций мы попытались применить приближенную теорию ре-улярных растворов и квазихимическое приближение взаимодействия лижайших соседей. Однако количественного согласия между рассчитанными по теории величинами теплоты смешения и полученными из экспе-иментальных данных не оказалось. Так, например, для сплава 0,5 Au—,5 Cu экспериментальная величина $\Delta H_{\text{смеш.}}$ равна — 1103 *кал/г-атом*, в то время как рассчитанные по теории регулярных растворов по квазихимическому приближению величины $\Delta H_{\text{смеш}}$ составили соответственно —810 и —858 *кал/г-атом*. Для сплава 0,5 Au — 0,5 Ag налогичные величины составляют —1189,—828 и — 878 *кал/г-атом*. Это казывает на ограниченность указанных приближений теории твердых астворов *.

Для сплавов Au — Cu возможен значительный вклад в теплоту смешеия, обусловленный разницей в размерах атомов золота и меди. Однако ту энергию искажения нельзя целиком объяснить чисто упругой дефорацией кристаллической решетки золота и меди при образовании сплаов. Так, Авербахом и другими [15] была приближенно рассчитана дефорационная энергия в сплаве $AuCu_3$ при 900° С. Она составила - 1870 *кал/г-моль*. Теплота смешения твердого сплава $AuCu_3$ по нашей аботе равна —880 *кал/г-моль*. Если отождествлять всю энергию, обусловенную разницей в размере атомов компонентов сплава, с чисто упругой еформацией, которая должна исчезать при плавлении сплава, то для жидого сплава $AuCu_3$ мы должны были получить —2750 *кал/г-моль*, в то ремя как по данным Ориани вблизи температуры плавления (985° С) еплота смешения жидкого $AuCu_3$ равна —1300 *кал/г-моль*. Лишь при олее высоких температурах она приближается к расчетной величине — 750 *кал/г-моль*. (При 1280° С, по данным Эдвардса и Бродского [16] теплота смешения жидкого сплава $AuCu_3$ составляет —2260 *кал/г-моль*.)

Избыточные энтропии смешения нельзя объяснить деформационным кладом. Нельзя их целиком объяснить и конфигурационным вкладом, оторый при высоких температурах очень невелик. Вероятно, основным вляется то, что при образовании сплавов меняется частота колебания томов в узлах кристаллической решетки по сравнению с чистыми металами. Это обстоятельство приводит к появлению вибрационного энтропийого вклада. Мы попытались рассчитать по теории Дебая связанное с вибационным вкладом изменение теплоемкости при образовании сплавов — ΔC_p. Это изменение оказалось незначительным. Для сплавов Au — Ag аксимум ΔC_p равен 0,07 *кал/г-моль* (900° С). Для сплавов Au — Cu н еще меньше (0,006 *кал/г-моль* при 880° С).

Выводы

1. Методом радиоактивных индикаторов измерены парциальные давения пара золота, серебра и меди в твердых растворах Au — Ag Au — Cu.

2. При помощи графического интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема рассчитаны коэффициенты активностей и активности золота,

* Приближение Жуховицкого-Финкельштейна [14] мы применить не могли, так ак оно справедливо лишь для малых концентраций одного из компонентов, т. е. для бласти твердых растворов, в которой у нас не было достаточно большого числа экспеиментальных данных. Однако можно предполагать, что и это приближение также не ает количественного согласия с экспериментальными данными, поскольку оно исхоит из одинакового с квазихимическим приближением предположения о независимости нергии смешения сплавов от концентрации и температуры. Кроме того, в этом приближении, так же как и в других, учитываются лишь конфигурационные эффекты.

серебра и меди в твердых растворах Au — Ag и Au — Cu для всех про
межуточных концентраций от 0,2 N_i до 0,8 N_i.

3. Рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функ
ции смешения твердых растворов Au — Ag и Au — Cu.

4. Сравнением полученных опытных данных с существующими прибли
жениями теории твердых растворов показана ограниченность этих приб
лижений.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, Ж. физ. химии, 33, 342, 1959.
2. O. Kubashevski, O. Hucler, Z. Elekctrochem., 52, 170, 1948.
3. C. Wagner, G. Engelgardt, Z. phys. Chem., 159, 241, 1932.
4. А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, М. Е. Яницкая, А. Г. Г
лицин, Докл. АН СССР, 102, 21, 1955.
5. Ю. В. Корнев, Докл. АН СССР, 107, 661, 1956.
6. O. L. Macabe, H. M. Schadel, C. E. Birchenall, A. I. M. E
Trans., 197, 709, 1953.
7. A. Wachter, J. Amer. Chem. Soc., 49, 3011, 1927.
8. H. F. Weibke, U. F. Quadt, Z. Electrochem., 45, 715, 1939.
9. M. P. Chiche, C. R., 234, 830, 1952.
10. D. Balesdent, C. R., 238, 2236, 1956.
11. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 73, 757, 1951.
12. A. Oriani, Acta metallurgica, 4, 15, 1956.
13. C. Wagner, Termodynamics of Alloys, 1952
14. А. А. Жуховицкий, Б. Н. Финкельштейн, И. С. Куликов
Докл. АН СССР, 81, 1951.
15. B. L. Averbach, P. A. Flinn, M. Cohen, Acta metallurgica, 2, 93
1954.
16. R. K. Edwards, M. Brodsky, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2983, 1956.

STUDIES ON THE THERMODYNAMICS OF SOLID SOLUTIONS OF GOLD WITH SILVER AND COPPER. II

An. N. Nesmeyanov, *L. A. Smakhtin* and *V. I. Lebedev* (*Moscow*)

Summary

The partial vapor pressures of gold and silver in the solid Au—Ag solutions and c
gold and copper in the solid Au—Cu solutions were measured by the method describe
in the previous report ([1]), employing the radioactive isotopes of gold, silver and coppe
Au^{198}, Ag^{110} and Cu^{64}. The experimental data were treated according to the method c
least squares and presented in the form of the linear equations

$$\log P_i = A + B/T.$$

From the experimental data on the saturated vapor pressures of the pure metal
and the partial vapor pressures of the alloy components the activities and the activit
coefficients of gold, silver and copper were calculated. From these values the activit
coefficients and activities of gold, silver and copper for all intermediate levels in th
range of molar concentrations from $0.2N_i$ to $0.8N_i$ were calculated by the method of su
cessive approximations with the aid of the graphic integration of the Gibbs—Duhei
equation. From the activities thus obtained the partial and integral thermodynam
functions of mixing of the solid solutions Au—Ag and Au—Cu were calculated. A compa
rison of the experimental results with the existing approximations in the theory of soli
solutions showed that qualitatively experiment is in agreement with theory, but no
quantitatively. This points out to the limitations in these approximations of the theor
of solid solutions. For the solid solutions Au—Cu a considerable positive contributio
of deformation to the heat of mixing is possible.

The excess entropy of mixing of the solid solutions Au—Ag and Au—Cu is probabl
due mainly to changes in the vibrational frequency of the atoms in the nodes of the cry
tal lattice on formation of the alloys.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ПРОПАНА, ИЗОБУТАНА И НЕОПЕНТАНА

В. А. Загорученко

Уравнения состояния для пропана, изобутана и неопентана получены а основании экспериментальных p, v, T данных в соответствии с методикой, разработанной Я. З. Казавчинским [1—3]. Последняя основана а том, что правая часть уравнения состояния реальных газов распадается на четыре элементарные функции, каждая из которых зависит только одной переменной.

В безразмерной форме уравнение состояния имеет вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \tau + \beta \cdot \phi, \tag{1}$$

де σ — безразмерный комплекс, равный $pv/RT_к$; $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ — элементарные ункции, зависящие только от приведенной плотности $\omega = v_к/v$; ϕ — функция, зависящая только от приведенной температуры $\tau = T/T_к$.

Особенно просто решается задача составления уравнения состояния осле определения функции ϕ. Исследования, проведенные по пропану, зобутану и неопентану, показали, что с достаточной степенью точности на может быть представлена в виде;

$$\phi = \frac{1}{\tau^3}.$$

Имея функцию ϕ, можно получить значения элементарных функций , α_1 и β в виде таблиц в зависимости от ω, используя при этом опытные v, T данные, выраженные по изохорам и изотермам в виде сетки опорых значений σ, ω, τ. Следует, однако, указать, что различные по своей ироде функции α_0, α_1 и β, будучи представленными графически в зависимости от приведенной плотности ω, имеют, естественно, и различную онфигурацию. В связи с этим отображение их с высокой точностью аналитически связано с большим объемом вычислительных операций. Указанную задачу можно значительно облегчить, если оперировать с изотермами, вляющимися кривыми одной конфигурации. В работе [3] изложен метод пределения элементарных функций α_0, α_1 и β через уравнения изотерм. ущность его заключается в следующем. Составляются в координатах ω уравнения трех изотерм, одна из которых является критической ($\tau = 1$) и две — при температурах выше критической ($\tau > 1$), примерно середине и конце температурного интервала. Имея в виду вириальную орму уравнения состояния, уравнения изотерм записываются в виде олиномов по степеням приведенной плотности ω *:

$$\sigma = \tau + A_1\omega + A_2\omega^2 + A_4\omega^4 + A_6\omega^6 + A_8\omega^8. \tag{2}$$

---

* Следует отметить, что операции по составлению уравнений изотерм являются аиболее трудоемкими и наиболее ответственными. Необходимо правильно выбрать орму полинома, число его членов и метод нахождения постоянных. Эти вопросы редставляют собой самостоятельный интерес и в настоящей статье не затронуты. кажем только, что наилучшего удовлетворения опытным данным удалось достигнуть, ыбирая полином, в котором опущены кроме первой все нечетные степени.

Сочетая уравнения изотерм в форме (2) с уравнениями изотерм, получе ными из уравнения состояния (1) при соответствующих значениях τ и получаем систему из трех уравнений, из которой и определяем неизвес ные функции α_0, α_1 и β в виде полиномов по тем же степеням ω:

$$\alpha_0 = a_1\omega + a_2\omega^2 + a_4\omega^4 + a_6\omega^6 + a_8\omega^8,$$

$$\alpha_1 = 1 + b_1\omega + b_2\omega^2 + b_4\omega^4 + b_6\omega^6 + b_8\omega^8, \quad (3)$$

$$\beta = c_1\omega + c_2\omega^2 + c_4\omega^4 + c_6\omega^6 + c_8\omega^8.$$

Уравнения состояния для пропана, изобутана и неопентана были п лучены в соответствии с рассмотренным методом. При этом были испол зованы по пропану экспериментальные p, v, T данные Дешнера и Бро на [4], Римера с сотрудниками [5] и Битти с сотрудниками [6, 7]; по из бутану и неопентану были использованы в основном экспериментальн данные Битти с сотрудниками [8—11].

При анализе изохорных сечений термодинамических поверхност рассматриваемых веществ в координатах σ, τ были обнаружены в облас критических плотностей прямолинейные изохоры, принятые нами в к честве критических, что позволило уточнить значения критических да лений. При этом значения критических температур $T_к$ были приняты данным Битти и сотрудников [6, 8, 10].

Значения коэффициентов уравнения состояния и критические параметры пропана, изобутана и неопентана

Коэффициент	Пропан	Изобутан	Неопентан
a_1	—1,395151	—1,881712	—1,037037
a_2	—0,182725	—1,088545	—0,746748
a_4	0,026641	—1,348434	0,583843
a_6	—0,143348	0,624120	—0,611840
a_8	0,043034	—0,099419	0,154542
b_1	0,523271	0,901735	0,302008
b_2	0,411524	—0,517373	0,812127
b_4	—0,136928	0,849102	—0,554079
b_6	0,172115	—0,378831	—0,508841
b_8	—0,039609	0,061337	—0,119017
c_1	—0,364120	—0,159608	—0,424971
c_2	0,307305	0,129577	0,382770
c_4	0,111160	0,523185	0,006210
c_6	—0,058118	—0,279216	0,063484
c_8	0,003773	0,045216	—0,027493
$P_к$, *кг/см²*	43,292	37,204	32,609
$V_к$, *л/кг*	4,582	4,786	4,574
$T_к$, °K	369,97	408,14	433,76

В таблице приведены для пропана, изобутана и неопентана найденны ами значения постоянных a_i, b_i и c_i элементарных функций (3), а такж принятые значения критических параметров.

Для проверки точности составленных уравнений было произведен сопоставление вычисленных значений давлений с экспериментально на денными значениями в интервале приведенных плотностей $\omega = 0$—1, во всем интервале температур. Сравнение показало, что расхождения между вычисленными и опытными значениями давлений лежат, за исклю чением нескольких точек, в пределах точности экспериментирования. Та например, по пропану среднее отклонение между опытными и расчетным значениями давлений составляет 0,17%, максимальное отклонение пр

ом не превышает 0,40%; по изобутану соответственно — 0,05 и 0,10%; неопентану — 0,13 и 0,39%.

Необходимо отметить, что полученные уравнения состояния удовлетворяют критической точке критическим и предельным условиям, дают правильное значение температуры Бойля; уравнения учитывают закономерность изменения термических величин с изменением температур и допускают широкую экстраполяцию как в область высоких, так и низких температур.

Выводы

Предлагаемые уравнения состояния с высокой точностью описывают термические свойства пропана, изобутана и неопентана при всех практически необходимых температурах в интервале изменения приведенной плотности $\omega = 0—1,8$ и могут быть использованы для расчета подробных таблиц термодинамических свойств этих веществ.

Поступила
11.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Я. З. Казавчинский, Теплоэнергетика, № 7, 15, 1954.
. Я. З. Казавчинский, Докл. АН СССР, 95, 1005, 1954.
. Я. З. Казавчинский, Теплоэнергетика, № 7, 1957.
. W. Deschner, G. G. Brown, Industr. and Engng Chem., 32, 836, 1940.
. H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, Industr. and Engng Chem., 41, 482, 1949.
. J. A. Beattie, N. Poffenberger, C. Hadlock, J. Chem. Phys., 3, 94, 1935.
. J. A. Beattie, W. C. Kay, J. Kaninsky, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1589, 1937.
. J. A. Beattie, D. G. Edwards, S. Marple, J. Chem. Phys., 17, 576, 1949.
. J. A. Beattie, D. G. Edwards, S. Marple, J. Chem. Phys., 13, 127, 1950.
. J. A. Beattie, D. R. Douslin, S. W. Levine, J. Chem. Phys., 19, 948, 1951.
. J. A. Beattie, D. R. Douslin, S. W. Levine, J. Chem. Phys., 20, 1619, 1952.

THE EQUATIONS OF STATE FOR PROPANE, ISOBUTANE AND NEOPENTANE

V. A. Zagoruchenko (Odessa)

Summary

In the present report an equation of state is proposed for propane, neopentane and obutane derived according to a recently developed method. The equations describe the ermal properties of these substances with a high degree of accuracy for all temperatures quired in practice and for zero density to 1.8 times the critical densities.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ТИТАНА

I. ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ НА КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Н. Д. Томашов и Р. М. Альтовский

Замечательное сочетание физических и химических свойств титана пр его достаточно широкой распространенности делают этот металл перспе тивным для использования в качестве конструкционного материала, п этому изучению коррозионных свойств этого металла в настоящее врем посвящается большое число исследований.

Особенной устойчивостью титан обладает в окислительных среда например, в азотной кислоте он устойчив вплоть до самых высоких ко центраций [1, 2]. Однако были описаны случаи взрывов при использов нии титана в красной дымящейся азотной кислоте [2, 3], причины которы пока не вполне ясны. В серной кислоте титан устойчив до 1 N концентр ции, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты скорость корр зии быстро возрастает [1, 4]. В соляной кислоте титан стоек до 1,5 N ко центрации [1]. Дальнейшее повышение концентрации кислоты также пр водит к значительному возрастанию скорости коррозии. Наиболее агре сивной средой по отношению к титану является фтористоводородная ки лота и вообще кислые среды, содержащие фтор-ион. Исследования Стра маниса и Гилла [5] показали, что добавки фтор-иона к H_2SO_4 и HCl (ко центраций до 10 N) значительно увеличивают скорость коррозии тита в этих кислотах. Однако при увеличении концентрации фтор-иона 4—5 M в 2N H_2SO_4 происходит резкое уменьшение скорости коррози Коррозионное поведение титана, по мнению ряда авторов, можно объя нить на основании теории локальных элементов [4—6], а также предпол жения, что высокая коррозионная стойкость титана связана с наличие на его поверхности окисной пленки. Действительно, окислы титана Ti_2O TiO_2 почти нерастворимы в азотной и в разбавленных соляной и серн кислотах [7], причем растворимость этих окислов в серной кислоте в же несколько большая, чем в соляной [8].

Настоящее исследование было посвящено изучению влияния галои ных ионов Cl′, Br′, J′ на коррозионное и электрохимическое поведен титана в растворах серной кислоты.

Экспериментальная часть

Материалом служил холоднокатаный листовой титан ВТ-1Д (0,12 Fe; 0,022 0,023% H; 0,23—0,26% O; 0,05% Si; 0,017% N). Коррозионные испытания пров дились в атмосфере воздуха и в атмосфере водорода при комнатной температур Скорость коррозии определялась по потере веса. Продолжительность опытов бы от 4 до 9 суток в зависимости от агрессивности среды. Анодное и катодное поведен титана изучалось в растворах 5,3 $N H_2SO_4$ и в 12,2N H_2SO_4 в атмосфере водоро и в атмосфере воздуха. Перед наложением тока образец выдерживался в раство до перехода титана в активное состояние (за исключением растворов с добавкам иона J′), что отмечалось по потенциалу образца. Потенциал титана в активном с стоянии был равен в этих растворах около — 0,3V. Потенциалы в настоящей стат везде даны по водородной шкале. Галоидные ионы добавлялись в виде натриевых соле

На рис. 1 приведены результаты коррозионных испытаний титана H_2SO_4, различных концентраций с добавками ионов Cl′ и Br′ — 1*N* J′ — 0,2 *N* — концентраций в атмосфере воздуха. Как видно из рисун-, титан устойчив в 0,3 *N* и 1,1 *N* H_2SO_4 без добавок галоидных ионов. ационарный потенциал титана в 1,1 *N* H_2SO_4 был равен 0,308V. С воз-станием концентрации H_2SO_4 скорость коррозии быстро увеличивается.

Ионы Cl′ и Br′ в растворах 0,3 *N* и 1,1 *N* H_2SO_4 активируют титан, ричем Cl′ действует сильнее, чем Br′. Активация сопровождается значи-льным разблагораживанием потенциала. Для 1,1 *N* H_2SO_4 с добавкой *N* Cl′ потенциал титана равен —0,270 V. В более концентрированной рной кислоте 5,3 и 12,2 *N* ионы Cl′ Br′, наоборот, несколько умень-ают скорость растворения титана, ричем также в средах с добавкой ′ коррозия остается более сильной, м для добавок Br′. Уменьшение

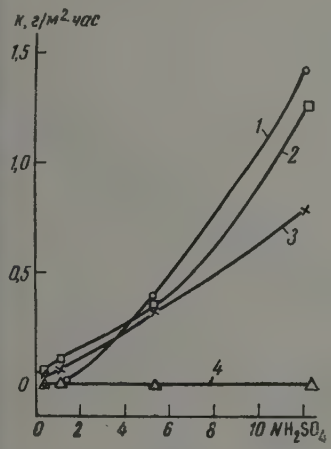


Рис. 1

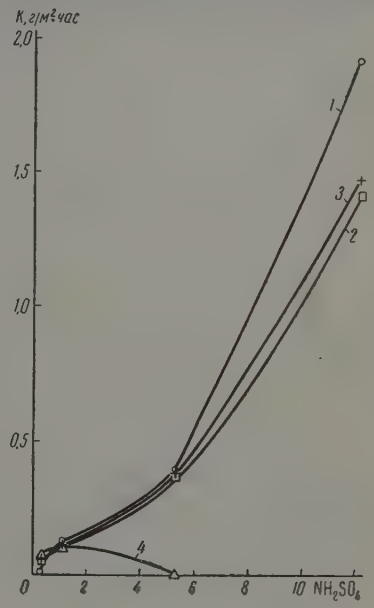


Рис. 2

Рис. 1. Влияние добавок галоидных ионов на коррозию Ti в H_2SO_4 различных концентраций, в атмосфере воздуха: *1* — чистая H_2SO_4 без добавок; *2* — добавка 1 *N* NaCl; *3* — добавка 1 *N* NaBr; *4* — добавка 0,2 *N* NaJ

Рис. 2. Влияние добавок галоидных ионов на коррозию Ti в H_2SO_4 различных концентраций в атмосфере водорода: *1* — чистая H_2SO_4 без добавки; *2* — добавка 1 *N* NaCl; *3* — добавка 1 *N* NaBr; *4* — добавка 0,2 *N* NaJ

орости коррозии Br′-ионами особенно заметно в 12,2 *N* H_2SO_4. Характер ррозии во всех случаях был равномерным. При добавке ионов J′ в кон-нтрации 0,2 *N* титан сохраняет полностью устойчивое состояние не лько в 0,3 *N* и 1,1 *N* H_2SO_4, но и при более высоких концентрациях слоты (5,3 и 12,2 *N* H_2SO_4).

На рис. 2 приведены результаты коррозионных испытаний титана H_2SO_4 с добавками ионов Cl′, Br′ и J′ в таких же концентрациях, как в опытах, представленных на рис. 1, но в атмосфере водорода. Из срав-ния результатов, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что титан в атмо-ере водорода не пассивируется даже в разбавленных растворах H_2SO_4. лияние галоидных ионов на коррозию титана в H_2SO_4 в атмосфере водо-да до 5,3 *N* концентрации мало, причем в растворе 0,3 *N* эти ионы азывают активирующее влияние, а в 1,1 и 5,3 *N* H_2SO_4 незначительно еньшают скорость коррозии. Замедляющее влияние ионов Cl′ и Br′ рошо заметно только в 12,2 *N* H_2SO_4, причем в противоположность ат-

мосфере воздуха ион Cl′ действует более сильно, чем ион Br′. В атмосфер водорода добавки иона J′, в отличие от воздушной атмосферы, пасси вируют титан только при более значительной концентрации серной кисл ты, например, при достижении 5,3 N концентрации. Из рис. 3, на кот ром представлены результаты по влиянию концентрации ионов Cl′ на ко розию титана в H_2SO_4 в атмосфере воздуха, видно, что в разбавленны растворах H_2SO_4 ионы Cl′ оказывают главным образом активирующ влияние, причем скорость коррозии возрастает с ростом их концентраци Наоборот, в концентрированных растворах H_2SO_4 с ростом концентраци ионов Cl′ коррозия титана все время замедляется.

На рис. 4 приведены катодные поляризационные кривые для титан в 5,3 и 12,2 N H_2SO_4 в атмосфере водорода. Как видно из рисунка, добавк

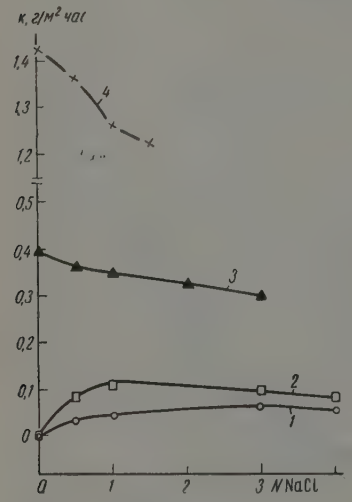


Рис. 3

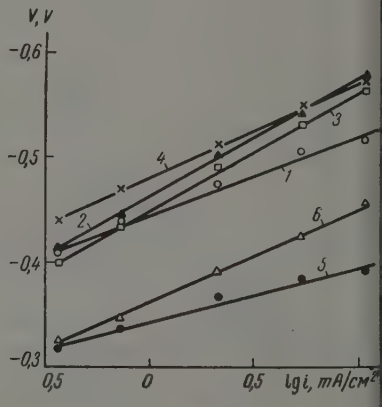


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости коррозии Ti от концентрации NaCl в растворах H_2S различных концентраций в атмосфере воздуха: *1* — 0,3 N H_2SO_4; *2* — 1,1 N H_2S *3* — 5,3 N H_2SO_4; *4* — 12,2 N H_2SO_4

Рис. 4. Катодная поляризация Ti в H_2SO_4 с добавками галоидных ионов в атмосфе водорода: *1* — 5,3 N H_2SO_4; *2* — 5,3 N H_2SO_4+ 1N NaCl; *3* — 5,3 N H_2SO_4+1 NNaB *4* — 5,3 $N$$H_2SO_4$+ 0,2 N NaJ; *5* — 12,2 N H_2SO_4; *6* — 12,2 N H_2SO_4+ 1N Na

галоидных ионов к этим растворам повышают перенапряжение водоро на титане. Кривые для 12,2 N H_2SO_4 располагаются при значительно мен отрицательных потенциалах, чем кривые для 5,3 N H_2SO_4.

На рис. 5 приведены кривые анодной поляризации в 5,3 и в 12,2 H_2SO_4 в атмосфере водорода. Как видно из рисунка, кривые анодной п ляризации, полученные с добавками в раствор кислоты 1 N Cl′ и 1 N B проходят при более положительных потенциалах, чем кривые для раств ров H_2SO_4 без добавок. Таким образом, эти ионы затрудняют протекан анодного процесса растворения титана. При достижении плотности то 100 μA/*см*² в 5,3 N H_2SO_4 активное анодное растворение заканчиваетс и потенциал титана начинает резко смещаться в положительную сторо при одновременном значительном падении тока. Это соответствует нача процесса анодной пассивности титана. Если поддерживать плотнос тока 100 μA/*см*², то потенциал титана достигает в течение некоторо времени значений около 5 V.

В растворе 5,3 $N H_2SO_4$ с добавкой $1N Cl'$ активное анодное растворение заканчивается при меньшей плотности тока, чем для чистой серной кислоты. В растворе с добавкой 1 $N Br'$ активное анодное растворение титана закапчивается при меньшей плотности тока, чем для добавки $1N$ Cl', затем следует резкое смещение потенциала в положительную сторону до значения около 1,2 V. При дальнейшем повышении плотности тока начинается процесс анодного выделения брома, за которым опять наблюдается резкое смещение потенциала в положительную сторону, соответствующее началу анодной пассивности титана. Таким образом, ионы Cl' и Br' облегчают наступление анодной пассивности для титана. Добавка 0,2 N к 5,3 N H_2SO_4, как уже отмечалось выше, пассивирует титан даже без анодной поляризации.

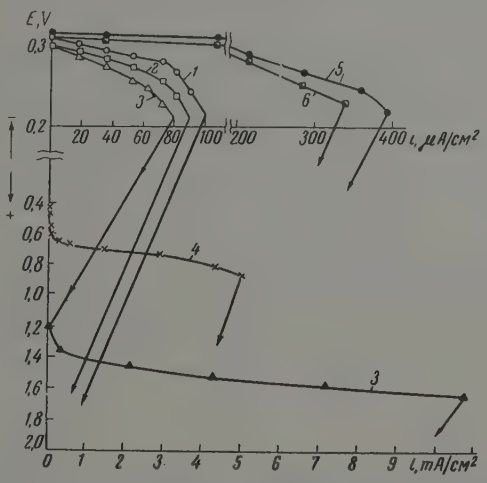


Рис. 5. Анодная поляризация Ti в H_2SO_4 атмосфере водорода: *1* — 5,3 $N H_2SO_4$; *2* — 5,3 N H_2SO_4 + $1N$ NaCl; *3* — 5,3 N H_2SO_4 + + 1 N NaBr; *4* — 5,3 N H_2SO_4 + 0,2 N NaJ; *5* — 12,2 N H_2SO_4; *6* — 12,2 N H_2SO_4 + 1 N NaCl

Стационарный потенциал титана в пассивном состоянии в этом растворе становится равным 0,470 V. При анодной поляризации титана в растворах серной кислоты, содержащих ионы J', сразу начинается процесс анодного выделения йода. Активное растворение титана, таким образом, отсутствует. При достижении плотности тока 5 mA/*см*² потенциал титана начинает резко смещаться в положительную сторону, достигая высоких положительных значений, при одновременном падении тока. Это несомненно отвечает началу анодной пассивности электрода. Переход от анодного выделения йода к анодной пассивности титана связан с диффузионным ограничением первого процесса, так как при снятии анодной кривой при перемешивании раствора плотность тока, до которой продолжается анодное выделение йода, увеличивается в 4 раза.

Анодные кривые для раствора 12,2 N H_2SO_4 проходят при более отрицательных потенциалах, а процесс активного анодного растворения титана продолжается до значительно бóльших плотностей тока. Добавка N Cl' в этом случае также затрудняет анодное растворение титана и снижает плотность тока, необходимого для начала анодной пассивности. В атмосфере воздуха влияние галоидных ионов на анодное и катодное поведение титана аналогично влиянию их в атмосфере водорода.

Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают предполо жение о том, что коррозионное поведение титана определяется наличие на его поверхности защитной окисной пленки. Исходя из этого предпо ложения, можно объяснить переход титана в активное состояние при от сутствии кислорода воздуха в разбавленных растворах H_2SO_4. Кром того, при зачистке поверхности титана под растворами 1,1 N H_2SO_4 и 1,5 N HCl, как показали наши измерения [9], происходит значительное смеще ние потенциала в отрицательную сторону примерно на 1,085 V, что так же свидетельствует о наличии на поверхности титана устойчивой окисно пленки. При прекращении зачистки потенциал титана в этих раствора возвращается к исходному положительному значению, что указывает н возобновление пассивной пленки. Следовательно, титан в 1,1 N H_2SO_4 1,5 N HCl может самопроизвольно пассивироваться.

Растворение титана в H_2SO_4 в пределах изученных концентраций мож но объяснить на основании законов электрохимической кинетики. Анод ный процесс растворения титана и катодный процесс водородной деполя ризации протекают легче в 12,2 N H_2SO_4, чем в 5,3 N H_2SO_4. В соответст вии с этим скорость коррозии титана в 12,2 N H_2SO_4 больше, чем в 5,3 N H_2SO_4 (рис. 1 и 2). Добавки галоидных ионов к этим кислотам затрудняю протекание анодной и катодной реакций. Это сопровождается уменьше нием скорости коррозии титана (рис. 1, 2, 4 и 5).

Добавление ионов йода к ряду растворов серной кислоты в атмосфе ре воздуха вызывает пассивацию титана и повышение его коррозионно устойчивости. При объяснении влияния иона J' на коррозию титана сле дует учитывать, что в условиях атмосферы воздуха ион J' окисляется кис лородом воздуха до J_2, который в свою очередь с J' дает комплексный ио J'_3 по реакции [10]

$$J_2 + J' = J'_3.$$

Именно этому комплексному иону следует приписать пассивацию ти тана. В атмосфере водорода окисление иона J' не имеет места, и поэтому в растворе не образуются комплексные ионы J'_3. Вследствие этого, ка видно из рис. 2, титан в 0,3 и 1,1 N H_2SO_4 в атмосфере водорода не пасси вируется от добавки иона J'. В 0,3 N H_2SO_4 добавка 0,2 N J' приводит даж к увеличению скорости коррозии. Пассивирующее влияние иона J' в 5,3 N H_2SO_4 следует объяснить тем, что в этом случае J' может окисляться само серной кислотой и давать J'_3. Действительно, раствор 5,3 N H_2SO_4 + 0,2 N J' даже в атмосфере водорода имел желтоватый оттенок, который обычн придает ион J'_3 серной кислоте в атмосфере воздуха (нами найдено, чт аналогичным пассивирующим действием по отношению к коррозии титан обладает также и комплексный ион Br_3'). Механизм пассивации состои в том, что ион J'_3, адсорбируясь на поверхности, создает пассивирующу пленку, состоящую из адсорбционного, а возможно, и фазового химиче ского соединения титана с йодом. Предположение об образовании защит ной пленки подтверждается также и тем, что если образцы титана предва рительно выдержать в растворе 5,3 N H_2SO_4 + 1 $N J'$, то при перенесени их в раствор чистой 5,3 N H_2SO_4 скорость коррозии в течение первых су ток испытания оказывается более низкой, чем у образцов титана, не под вергнутых предварительной обработке. Однако с течением времени это защитный эффект исчезает.

Стационарный потенциал титана в растворах с добавкой иона J' раве потенциалу платины в этом растворе. Так, для раствора 5,3 N H_2SO_4 + + 0,2 N J' потенциалы платины и титана соответственно равны: 0,471 V и 0,470 V, а для раствора 1,1 N H_2SO_4 + 0,2 N J' соответственно 0,539 V и 0,529 V. Последние значения равны нормальному потенциалу йодного

ектрода в кислой среде [11]. Отсюда можно сделать вывод, что титан ляется инертным электродом в этих растворах и на нем, так же как и платине, протекает реакция йодного электрода [11]:

$$3J' \rightarrow J_3' + 2e + 0{,}535V \text{ или } 2J' \rightarrow J_2 + 2e + 0{,}536V.$$

Характерно, что потенциал платины в этих растворах устанавливает сразу же после погружения в раствор, в то время как потенциал тита с течением времени сдвигается в положительную сторону и только че з несколько часов достигает потенциала платины. Этот процесс, очевид , соответствует процессу образования защитной пленки, после сформи вания которой электрод становится инертным. Пассивирующее влияние нов йода на коррозию титана отмечено нами также и для растворов со ной кислоты.

Действие ионов Cl′ и Br′ на коррозию титана в H_2SO_4 двояко: активи ющее в разбавленных растворах кислоты, в которых титан пассивен, замедляющее в более концентрированных растворах, в которых титан тивен.

Характер действия ионов Cl′ и Br′ на коррозию титана зависит от со яния его поверхности, в частности, от степени закрытия поверхности щитной окисной пленкой. В пассивном состоянии, когда поверхность тана целиком закрыта защитной окисной пленкой, а в растворе суще вуют условия для ее возобновления, ионы Cl′ и Br′ активируют титан. активном состоянии титана, когда поверхность в значительной степени ободна от окисной пленки, ионы Cl′ и Br′ оказывают замедляющее ияние на коррозию титана.

Замедление коррозии титана ионами Cl′ и Br′, так же как и ионами J′, жно объяснить образованием адсорбционной или фазовой защитной енки, которая повышает перенапряжение водорода и затрудняет процесс одного растворения титана. Защитная пленка, создаваемая ионами Cl′ Br′, перекрывает активную поверхность в значительно меньшей степени, м пленка, образующаяся в присутствии ионов J′, так как коррозионный оцесс полностью не прекращается. Не исключена также возможность, о действие защитной пленки проявляется через изменение строения двой го электрического слоя, приводящего к замедлению электродных реак й и уменьшению скорости коррозии по механизму, который был развит А. Иофа и сотрудниками [12, 13] для случая замедления коррозии же за галоидными ионами в серной кислоте.

Способность галоидных ионов и, в частности, иона Cl′ активировать таллы достаточно широко известна. Однако активирующее действие лор-иона на титан проявляется несколько иначе, чем, например, на та е легко пассивирующиеся металлы, как хром, алюминий, железо, маг й. Титан остается пассивным и может возобновлять пассивное состояние осле зачистки в растворе 1,5 N HCl + 1 N NaCl, т. е. в условиях значи льной концентрации ионов Cl′ [9]. С повышением концентрации солянойислоты выше 1,5 N титан переходит в активное состояние [1]. Следова льно, для активации титана необходимо не только наличие ионов хлора растворе, но также и значительное повышение кислотности раствора овышение активности ионов водорода).

Выводы

1. Коррозионное поведение титана определяется наличием на его по рхности защитной окисной пленки. Защитная пленка на титане может мопроизвольно возобновляться в нейтральных и слабокислых рас орах даже при наличии значительного содержания в растворе нов хлора.

2. Растворение титана в серной кислоте подчиняется законам электр химической кинетики, причем галоидные ионы затрудняют протекан электродных процессов водородной деполяризации и анодного раствор ния титана.

3. Небольшие добавки иона J′ к серной кислоте в атмосфере возду переводят титан в пассивное состояние, которое определяется образ ванием на его поверхности адсорбционной или фазовой защитной плен химического соединения титана с йодом. Основную роль в пассивац титана в этих условиях играет комплексный ион J'_3, образующийся воздухе благодаря окислению иона J′ кислородом воздуха.

4. Влияние ионов Cl′ и Br′ на коррозию титана в серной кислоте дво ко: в разбавленных растворах серной кислоты, где титан находится в па сивном состоянии, эти галоидные анионы оказывают активирующее вли ние, переводя титан из пассивного состояния в активное; в более конце трированных растворах серной кислоты, где титан находится в активн состоянии, наблюдается замедляющее влияние этих галоидных ион на скорость коррозии, что связано с образованием на поверхности тита адсорбционного или фазового химического соединения галоида с металло

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Lex Golden, Roy Lane, Jr, Walter Acherman, Industr. and Eng Chem., 44, 1930, 1952.
2. W. G. Renshaw and R. R. Bish, Corrosion, 11, 57, 1955.
3. H. B. Bomberger, Industr. and Engng Chem., 47, ч. II, 2041, 1955.
4. M. E. Straumanis and P. C. Chen, Corrosion, 7, 229, 1951.
5. M. E. Straumanis and C. B. Gill, J. Electrochem. Soc., 101, 10, 195
6. M. E. Straumanis and P. C. Chen, J. Electrochem. Soc., 98, 234, 195
7. Г. П. Лучинский, Химия титана, Госхимиздат, 1941.
8. M. Chene, C. Deissenberg, O. Martin-Borret, Ann. chimie an lyt., 28, 197, 1946.
9. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Р. М. Альтовский и Г. К Блинчевский, Заводск. лаборатория, № 3, 1958.
10. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1955.
11. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водн растворах, ИИЛ, 1954.
12. З. А. Иофа, И. А. Медведева, Докл. АН СССР, 69, № 2, 1949.
13. З. А. Иофа, Г. Б. Рожденственская, Докл. АН СССР, 91, № 1953.

STUDIES ON THE MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL CORROSION OF TITANIUM

I. THE EFFECT OF HALIDE IONS ON THE CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TITANIUM IN SULFURIC ACID

N. D. Tomashov and *R. M. Al'tovskiĭ (Moscow)*

Summary

The corrosion behavior of titanium is determined by the presence of a protective oxi film on its surface. The halide ions Cl′ and Br′ in sulfuric acid in an atmosphere of and of hydrogen have a double effect on the corrosion of titanium, activating it in dil acid solutions and retarding the corrosion in more concentrated solutions. In all s furic acid solutions studied I′ ions passivate titanium in air, whereas in hydrogen t is true only for concentrated solutions. The retardation of titanium corrosion by hali ions may be explained by their forming adsorbed or phase protective films on the ti nium surface. The dissolution of titanium in sulfuric acid obeys the laws of electrochemi kinetics.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

ДЕЙСТВИЕ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА И ОЗОНА ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ И ЭМУЛЬСИОННОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

Р. В. Кучер

Процесс получения фенола и ацетона путем распада гидроперекиси :опропилбензола является одним из наиболее важных современных хи- ıческих процессов, осуществляемых промышленностью [1]. Одной из :новных стадий процесса является окисление изопропилбензола до :дроперекиси. В данном случае наиболее желательным является мак- ıмальный выход гидроперекиси при большой скорости процесса. В связи этим возникает вопрос о действии различных стимуляторов на реакцию кисления кумола.

Известно давно, что реакция окисления углеводородов заметно уско- ıется в присутствии солей металлов переменной валентности [2]. Основ- ыми продуктами реакции в этом случае является смесь кислот различ- ого строения, как это имеет место при окислении вазелинового масла и еросина кислородом воздуха в присутствии нафтената марганца [3]. атализирующие добавки влияют не только на возникновение процесса, о и на общую его скорость, а также на внутристадийное превращение дних продуктов окисления в другие [4]. Первой стадией превращения уг- еводородов в условиях жидкофазного окисления парафинов являются пкилперекиси, которые затем превращаются в первичный спирт или льдегид.

В работе [5] отмечается сильное каталитическое действие стеаратов вухвалентного и трехвалентного кобальта при окислении пинена. При обавке соли двухвалентного кобальта процесс идет с некоторым периодом ндукции. В присутствии соли трехвалентного кобальта окисление пинена дет без индукционного периода.

При окислении *н*-декана в присутствии лаурата марганца [6], а также теаратов марганца и кобальта [7, 9] резко увеличивается образование пиртов, эфиров, кислот и карбонильных соединений при одновременном меньшении количества перекисей. Ряд изменений катализаторов на пер- ой стадии реакции указывает на то, что в ходе начальной стадии превра- ıений катализатора образуются не содержащие металла соединения, спо- обствующие сохранению большой скорости процесса окисления. Отсюда ледует вывод о наличии в процессе окисления начальной макроскопиче- кой стадии превращений катализатора, связанной с изменением валентно- о состояния металла и заканчивающейся выпадением катализатора в садок.

В последнее время Н. М. Эмануэлем и сотрудниками разработан но- ый способ так называемого газового инициирования реакции жидкофаз- ого окисления углеводородов. Так, обнаружено ускоряющее действие O_2 и озона (введенных в начале реакции) при окислении парафина [10], ричем длительное инициирование приводит к заметному ухудшению раз- ıития реакции. Подобное действие двуокиси азота имеет место при жид- ıофазном окислении бутана под давлением 50 *атм* и 135°C [11].

Однако большинство опытов по катализу окисления углеводородов в кидкой фазе проводилось при сравнительно высоких температурах (100—

200°), когда перекисные соединения неустойчивы, а радикалы ROO способны к многочисленным процессам изомеризации, распада, замещени Поэтому выходы перекисей обычно были незначительны. Значительны интерес представляет изучение процесса окисления углеводородов в бол мягких температурных условиях, с целью повышения конечного выход перекисных соединений. В связи с этим и возникла необходимость постановке настоящей работы.

Экспериментальная часть

Мы исследовали действие двухвалентного, а также и трехвалентно стеарата кобальта на скорость реакции окисления изопропилбензола пр температурах ниже 100°, т. е. в условиях, где следует ожидать повышенны

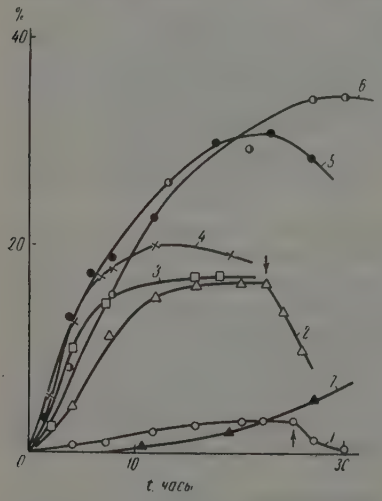


Рис. 1

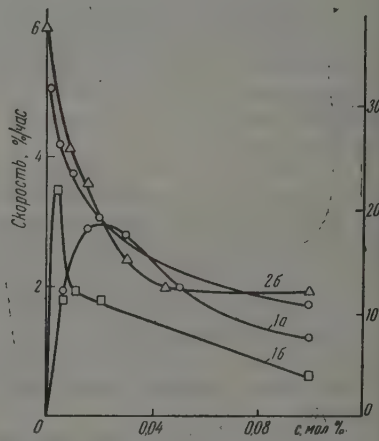


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении кумола присутствии $Co(Cm)_2$ (мол.%): *1* — 0,5; *2* — 0,1; *3* — 0,05; *4* — 0,03; *5* — 0,015; *6* — 0,0075; *7* — в отсутствие $Co(Cm)_2$ при 90°С

Рис. 2. Зависимость: *1* — начальной скорости окисления кумола и *2* — конечно выхода гидроперекиси от концентрации $Co(Cm)_2$(*а*) и $Co(Cm)_2OH$ (*б*) при 90°С

выходов гидроперекиси. Кроме того, мы попытались стимулировать ука занную реакцию газообразным озоном как в начале реакции, так и по ход процесса.

Технический изопропилбензол (кумол) очищался многократным взбалтывание с серной кислотой, насыщенным раствором едкого натра, дистиллированной водо сушился над металлическим натрием и перегонялся. Окисление велось технически кислородом. Стеараты двухвалентного и трехвалентного кобальта получались осажд нием стеариновой кислотой из горячего раствора $Co(NO_3)_2$ (в случае стеарата тре валентного кобальта в присутствии H_2O_2), экстрагированием толуолом и сушили в вакууме при 50° С.

Реакция окисления проводилась в трехгорлых колбах с рециклической меша кой на ртутном затворе при постоянном сильном перемешивании. Реакционный сос термостатировался в жидкостном термостате. Выделившийся углекислый газ ула ливался раствором щелочи и определялся титрованием. По ходу реакции отбирали пробы, в которых потенциометрически определялась йодометрическим методом гидр перекись [12], а также суммарный выход карбонильных соединений и кислот [13

Действие стеарата двухвалентного кобальта. Скорость окисления кумола мы изучали при 90°С при различных ко

трациях стеарата кобальта. За ходом процесса мы следили по накопле-о в системе гидроперекиси кумола, карбонильных соединений, кислот о выделению CO_2. Данные по образованию гидроперекиси в системе при личных концентрациях стеарата кобальта представлены на рис. 1 и 2. рис. 1 видно, что скорость накопления гидроперекиси при концентрации ализатора 0,5 мол. % весьма незначительна. На наш взгляд, это обстоя-ьство объясняется, с одной стороны, реакцией между гидроперекисью стеаратом кобальта, которую схематически можно изобразить:

$$Co(Cm)_2 + ROOH \rightarrow Co(Cm)_2OH + R\dot{O}.$$

другой стороны, образующиеся в результате этой реакции свободные цикалы рекомбинируют ввиду их большой концентрации, не давая на-

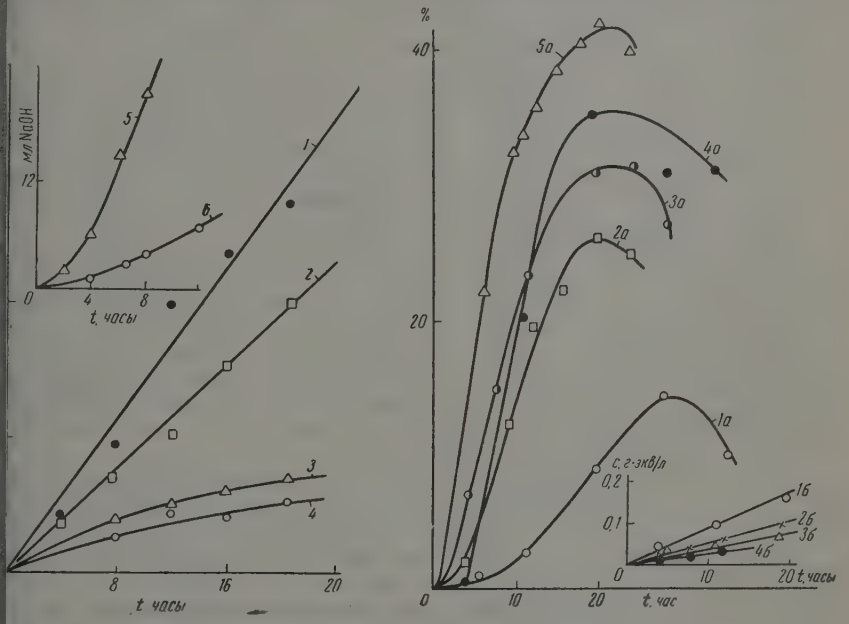


Рис. 3 Рис. 4

с. 3. Кинетические кривые *1,2* — накопления кислот, *3,4* — карбонилов и *5*, *6* — $_2$ при окислении кумола в присутствии $Co(Cm)_2$ (мол. %): *1* — 0,5; *2* — 0,1; *3* — 0,5; *4* — 0,1; *5* — 0,3; *6* — 0,03

с. 4. Кинетические кривые накопления: *а*—гидроперекиси и *б*—кислот при окислении мола (90°С) в присутствии $Co(Cm)_2OH$ (мол. %): *1* — 0,1; *2* — 0,02; *3* — 0,01; *4* — 0,005; *5* — 0,003

ла новым цепям окисления. С уменьшением концентрации катализатора орость образования гидроперекиси непрерывно растет, пока не достиг-т максимума (рис. 2), после чего начинает понижаться. Максимум ско-сти наблюдается при концентрации стеарата кобальта 0,015 мол. %.

Введение в систему стеарата кобальта понижает конечный выход гид-перекиси тем сильнее, чем выше концентрация катализатора. Макси-льный выход, полученный нами, достигал всего 34%. Это явление ста-вится понятным, если учесть, что в присутствии стеарата кобальта резко вышается скорость образования кислот (см. ниже рис. 3). В кислых е средах гидроперекись каталитически разлагается по уравнению [14]:

$$C_6H_5(CH_3)_2COOH \rightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3.$$

Образующийся в результате реакции фенол является сильным ингибитор процесса [15]. Анализ экспериментальных данных, представленных рис. 3, показывает, что в присутствии катализатора с ростом его конце трации растет скорость образования кислот и CO_2. Количество карбонил ных соединений также несколько возрастает по сравнению с некатализ рованным процессом. В ходе реакции цвет реагирующей массы менялся фиолетового через бурый до желтого. Возможно, что изменение цвета св зано с валентными превращениями кобальта при изменении его валентно состояния.

Таким образом, стеарат кобальта не только сильно ускоряет проце окисления, но и направляет его в сторону образования продуктов бол глубокого окисления — кислот и CO_2.

Действие стеарата трехвалентного кобальт При наличии такого сильного окислителя, как гидроперекись, в процес окисления кобальт несомненно переходит в трехвалентное состояни Для более глубокой характеристики этого процесса интересно было пр следить влияние на скорость реакции окисления кумола и конечный в вход гидроперекиси стеарата трехвалентного кобальта, которому припис вается строение $(C_{17}H_{35}COO)_2Co{=}(OH)_2{=}Co(C_{17}H_{35}COO)_2$ [5]. Такое исслед вание может, до некоторой степени, пролить свет на вопрос, определяет ли действие стеарата кобальта двухвалентным состоянием металла и играет здесь еще роль кислотный остаток соли.

Экспериментальные данные представлены на рис. 2 и 4. Как видно приведенных данных, скорость образования гидроперекиси и ее выхо сильно зависят от концентрации стеарата кобальта. Картина в общем н поминает процесс окисления кумола в присутствии стеарата двухвалентно кобальта, с той лишь разницей, что в этом случае наблюдается незнач тельный индукционный период. Это не соответствует данным [5], где авт ры наблюдали противоположную картину. Скорость процесса также пр ходит через максимум (рис. 2), причем он смещен влево по сравнению стеаратом двухвалентного кобальта.

В присутствии стеарата двухвалентного кобальта наблюдается так образование значительного количества кислот. Скорость образования ки лот растет с повышением концентрации катализатора (рис. 4). Подобн картина наблюдалась также при исследовании суммарного выхода карб нильных соединений и CO_2. Это, на наш взгляд, находится в связи с п нижением выхода гидроперекиси при увеличении концентрации катал затора.

Для нейтрализации образующихся кислот в присутствии Co(Cm нами испробовано введение в реакционную массу небольших количес раствора щелочи (рис. 1, кривые *1* и *2*) и раствора соды в конце реакци При введении в систему 1,5 *мл* насыщенного раствора едкого натра 50 *мл* реакционной массы концентрация гидроперекиси резко упала, а реа ционная масса почернела, по-видимому, в результате осмоления. Так образом, введение в конце реакции щелочи не только не содействует дал нейшему накоплению гидроперекиси, а, наоборот, стимулирует разлож ние уже присутствующей в реакционной массе гидроперекиси. Значи щелочь не только взаимодействует с кислотами и фенолом — ингибит рами реакции, но в то же время сильно стимулирует распад гидроперек си и образование продуктов более глубокого окисления.

Не содействует также дальнейшему образованию гидроперекиси к мола 0,1 *N* раствор соды (pH 9,9), введенный в реакционную систему $Co(Cm)_2$ в конце реакции до соотношения фаз 1 : 1. Однако, если раств соды ввести в конце реакции в присутствии стеарата трехвалентного к бальта, то в этом случае наблюдается дальнейшее накопление гидропер киси, хотя скорость процесса значительно понижается по сравнени начальной. Таким образом, действие двух стеаратов кобальта отлича ся при введении водного раствора соды в конце реакции.

Влияние температуры и восстановителя. Нами ли проведены опыты при 80 и 90°С (рис. 5). Сравнение скоростей реак- и показывает, что при повышении температуры скорость накопления дроперекиси заметно возрастает. Что касается конечного выхода гидро- рекиси, то здесь не наблюдается заметного влияния температуры.

Для выяснения роли солей кобальта в процессе окисления кумола нами ли поставлены опыты по окислению этого углеводорода в присутствии $(Cm)_2$ и $Co(Cm)_2OH$ с небольшой добавкой (0,01 *моль/л*) бензоина (рис. 5). орость образования гидроперекиси в присутствии стеарата трехвалент- го кобальта заметно возросла (в 1,6 раза), а также несколько повысился

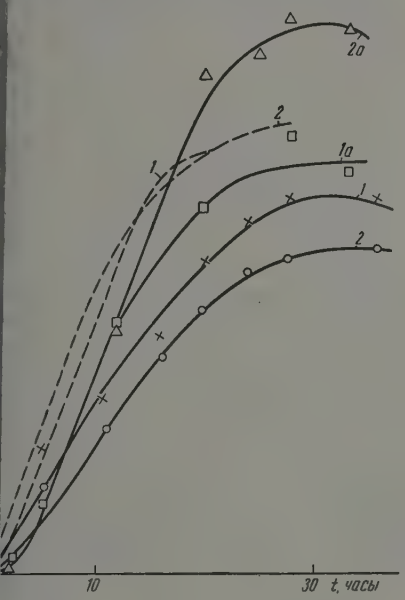


Рис. 5

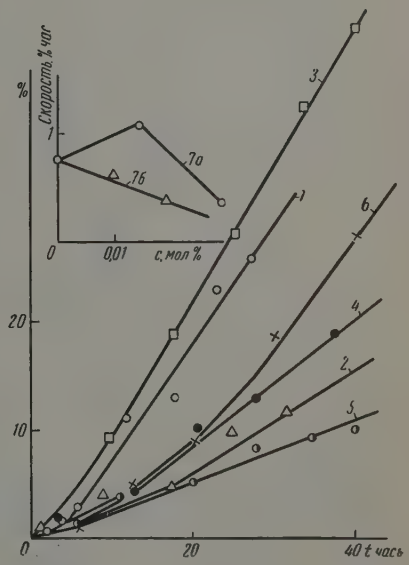


Рис. 6

с. 5. Кинетические кривые накопления гидроперекиси: *1* — в присутствии 0,0075 л.% $Co(Cm)_2$ и *2* — 0,005 мол.% $Co(Cm)_2OH$ при 80°; *а*—в присутствии 0,01 *моль/л* бензоина, пунктир при 90°С

с. 6. Кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении кумола в ульсии в присутствии $Co(Cm)_2$ (мол.%): *1* — 0,015; *2* — 0,03; *3* — 0,015 + 4% не- ля; $Co(Cm)_2OH$ (мол.%): *4* — 0,01; *5* — 0,02; *6* — в отсутствие катализатора; — зависимость скорости от концентрации: *а* —$Co(Cm)_2$ и *б* — $Co(Cm)_2$ OH. Темпе- ратура 90°

ход гидроперекиси. В случае добавления бензоина к реакционной мас- в присутствии $Co(Cm)_2$ мы наблюдаем в начале реакции некоторое по- шение скорости процесса, но конечный выход гидроперекиси практи- ски не увеличивается.

Увеличение скорости процесса при добавлении к системе восстановите- указывает на то, что инициирование реакции, т. е. зарождение радика- в, связано с валентными изменениями иона металла, что, по-видимому, легчается в присутствии восстановителя. Однако в дальнейшей стадии акции действие стеаратов двух- и трехвалентного кобальта различное, ричем более благоприятным в смысле повышения конечного выхода явля- ся влияние $Co(Cm)_2OH$.

Окисление в эмульсии. Нами изучалось окисление кумола присутствии указанных солей кобальта в эмульсионной системе при со-

отношении фаз 1 : 1 и 90°С. Эмульсия достигалась введением 0,1 *N* раст ра соды (pH 9,9) до соотношения фаз 1 : 1 в начале реакции. В некотор случаях эмульсия стабилизировалась эмульгатаром некалем в количе ве 4% на водную фазу. В процессе окисления реакционная масса приоб тала синий цвет и образовывала осадок карбоната и основных солей к бальта.

Результаты экспериментов, представленных на рис. 6, говорят о то что добавка солей кобальта при эмульсионном окислении мало эффекти на. Ускорение реакции наблюдалось лишь при добавлении $Co(Cm)_2$ в к личестве 0,015 мол.% на олео-фазу. При бо́льших концентрациях стеар тов мы наблюдаем даже понижение скорости реакции. Индукционный к

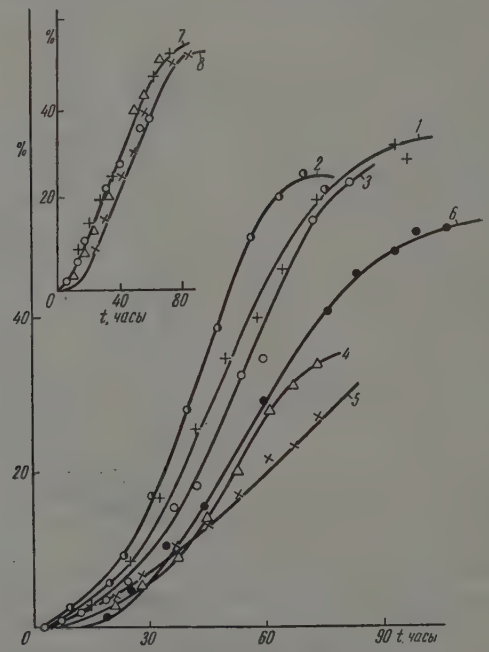


Рис. 7. Кривые накопления гидроперекиси при окислении кумола при 90°С, инициированном озоном вначале на протяжении (минуты): *1* — 1; *2* — 3; *3* — 10; *4* — 20; *5* — 30; *6* — в отсутствие озона; *7* — в эмульсии 1, 10 и 120 мин. + 4% некаля; *8* — в эмульсии 120 мин.

риод во всех случаях резко сокращается по сравнению с некатализир ванным окислением в гомогенной жидкой фазе. При стабилизации эмул сии добавлением 4% некаля процесс начинался практически без инду ционного периода (рис. 6), хотя и в этом случае скорость зн чительно не повышалась. Наиболее благоприятно на сокращение инду ционного периода, а также на повышение скорости процесса влияет со местное присутствие в реакционной эмульсии стеарата кобальта и эмул гатора (некаля).

Конечные выходы гидроперекиси при эмульсионном окислении в же выше, чем при жидкофазном окислении кумола в гомогенной сред Так, в присутствии $Co(Cm)_2$ и некаля нам удалось получить выход гидроп рекиси выше 50%. Таким образом, переход от окисления изопропилбензо

омогенной жидкой фазе к эмульсионному окислению благоприятствует вышению выхода целевого продукта — гидроперекиси.

Инициирование озоном реакции жидкофазного и эмульсионного исления кумола проводилось нами при 90°С. Озон получался в озонато- на обкладки которого подавалось напряжение 10 000V. Скорость подачи слорода в озонатор была 0,6 *л/час*. Выходящие газы анализировались на он по методу Шенбейна. Анализом установлено, что содержание озона кислороде достигало 9,4%. Окисление кумола проводилось в гомогенной дкой фазе и в эмульсии при соотношении фаз 1 : 1. Озонированный кис- род вдувался в реактор через стеклянную трубку на протяжении раз- нных интервалов времени.

Результаты по инициированию озо- м окисления кумола в гомогенной дкой фазе в начальный период пред- авлены на рис. 7. Необходимо от- тить следующее: во-первых, присут- ие озона благоприятно сказывается ходе процесса лишь при кратко- еменном инициировании, что находит- в полном соответствии с работами М. Эмануэля [10—11]; во-вторых, ициирование озоном сокращает ин- кционный период. Это явление тем лее заметно, чем больше время подачи она в начале реакции; в-третьих, вы- д гидроперекиси незначительно повы- ается при кратковременном иници- вании.

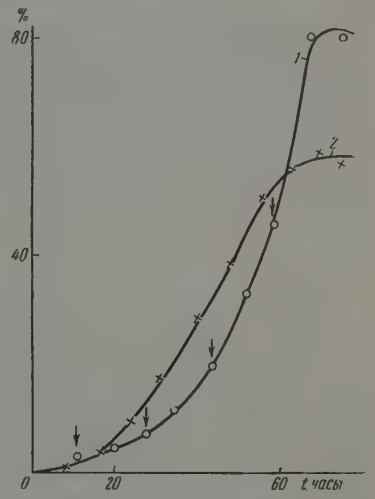


Рис. 8. Кривые накопления гидроперекиси при окислении кумола, инициированном озоном (3 мин.): *1* — по ходу реакции и *2* — в начале реакции

Максимальная скорость процесса лучена нами при пропускании озо- рованного кислорода на протяжении мин. При меньших дозах озона ско- сть начинает уменьшаться. Аналогич- я картина наблюдается также при еличении времени инициирования. ри значительных дозах озона про- сс начинает даже тормозиться. Сокращение индукционного периода, наш взгляд, вызвано распадом озона на активные радикалы, которые ют начало цепям окисления. Таким образом, изучение инициирования оцесса окисления кумола озоном в начальный период реакции пока- ло, что озон может ускорять процесс окисления только в том случае, гда он подан в систему в строго определенном количестве, не превышаю- м некоторого предела.

Наряду с этим мы провели также исследование инициирования процес- озоном не только в начале реакции, но также и по ходу ее развития ис. 8). Предварительно было установлено, что и в этом случае наиболее агоприятные условия для накопления гидроперекиси складываются при атковременном инициировании (3 мин.). Полученные результаты пред- авлены на рис. 8. Мы видим, что озонирование реакционной массы по ду реакции на первых стадиях ее развития не сказывается благоприятно накоплении гидроперекиси, а, наоборот, несколько затормаживает оцесс. Однако в дальнейшем скорость реакции повышается, и конечный ход гидроперекиси становится значительно выше, достигая 80%. Сле- вательно, действие озона по ходу реакции, особенно в конечной ее ста- и (когда достигается предельный выход гидроперекиси), очень благопри- ствует повышению выхода гидроперекиси.

Окисление в эмульсии показывает (рис. 7), что озон не влияет на ско- сть окисления кумола. Кинетические кривые окисления при различных

количествах газового катализатора практически совпадают друг с друго
Стабилизация эмульсии 4%-ным раствором некаля также заметно не вли
ет на скорость процесса.

Аналогичная картина имеет место также при озонировании эмульс
по ходу процесса, где озон не только не стимулирует, но даже ухудша
развитие реакции. В итоге сказанного приходим к заключению, что оз
нирование кислорода при окислении кумола до гидроперекиси в эмульс
не имеет перспектив практического применения.

Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты проделанных экспериментов говор
прежде всего о том, что как соли металлов переменной валентности и вы
ших кислот, так и газовые катализаторы способны в тех или иных услови
стимулировать накопление гидроперекиси в реакции окисления изопр
пилбензола в сравнительно мягких температурных условиях. Однако сте
рат кобальта в основном направляет реакцию в сторону образования пр
дуктов более глубокого окисления, как, например, карбонильные соед
нения, кислоты и CO_2. Только лишь при небольшом содержании стеара
двух- или трехвалентного кобальта гидроперекись накапливается в систе
со значительной скоростью, а также получаем довольно высокий вых
гидроперекиси (до 40%). Однако все же этот выход понижен по сравнен
с некатализированным окислением изопропилбензола. Это, несомнен
находится в связи с тем, что как фиолетовый, так и зеленый стеарат кобал
та стимулирует распад гидроперекиси, что проверено нами серией отдел
ных опытов, на которых мы здесь подробно не останавливались. Все э
хорошо согласуется с теорией макроскопических стадий цепных процессо
согласно которой стимулирующее действие определяется начальной макр
скопической стадией реакции, а в дальнейшем катализатор не толь
не действует положительно, а, наоборот, может тормозить процесс. В да
ном случае это проявляется в том, чо наличие стеарата кобальта в реа
ционной смеси снижает конечный выход гидроперекиси.

Действие стеарата двухвалентного и трехвалентного кобальта при ок
лении кумола в гомогенной жидкой фазе практически совпадает. Это,
некоторой степени, свидетельствует о том, что влияние подобного ро
катализаторов в реакциях окисления углеводородов определяется
только изменением валентности металла, но также значительную ро
играет и кислотный остаток этих солей. Последнее находится в согла
также с фактом, что лаураты катализируют процесс слабее, чем стеара
металлов переменной валентности (например марганца) [6—9].

Выше мы видели, что действие восстановителя при окислении кум
в присутствии стеаратов кобальта заключается в увеличении начальн
скорости, а также в некотором повышении предельного выхода гид
перекиси. Это становится понятным, если учесть, что в этом случае стеа
кобальта частично расходуется в окислительно-восстановительной ре
ции с бензоином. Таким образом, в начале реакции введение восстановит
способствует образованию свободных радикалов. Однако в дальней
в реакционной системе оказывается меньше стеарата кобальта, рас
гидроперекиси протекает в меньшей мере, и в результате получаем бо
ший выход гидроперекиси. Понятно, что в присутствии восстановит
лучшим стимулятором оказывается стеарат трехвалентного кобаль
где окислительно-восстановительный процесс с бензоином протекает
лее интенсивно.

Что касается действия стеарата кобальта при окислении изопропилб
зола в щелочной эмульсии, то в этом случае значительная часть катали
тора выводится с системы путем выпадения кобальта в осадок в прис
ствии соды. Действующего катализатора в реакционной массе станови

ло. Отсюда получаем лишь незначительное влияние его на скорость и го же время можем добиться высоких выходов гидроперекиси.

Теория макроскопических стадий реакций особенно хорошо объясня- наблюдаемые нами факты при инициировании реакции озоном в начале оцесса. Очень хорошие результаты дает кратковременное озонирование леводорода. Озон в этом случае создает начальную макроскопическую адию реакции, которая длится всего несколько минут. Более длительное ициирование озоном хотя и сокращает индукционный период, однако рицательно сказывается на развитии процесса.

С другой стороны, озонирование по ходу реакции обуславливает повы- ение выхода гидроперекиси. Это можно, по-видимому, связать с тем. о озон — сильный окислитель — может разрушать образующийся по ду реакции ингибитор, который тормозит дальнейшее развитие процес- . Кроме того, озон воспроизводит в конце реакции начальную макроско- ческую стадию, что создает условия для дальнейшего течения процесса.

Наконец, отсутствие стимулирующего эффекта озона при окислении в ульсии следует, по нашему мнению, связывать с тем, что наличие вод- й фазы не допускает создания озоном тех промежуточных продуктов, торые обуславливают начальную макроскопическую стадию реакции апример, озонидов).

Автор весьма признателен С. Д. Казьмину за помощь при выполнении стоящей работы.

Выводы

1. Исследована скорость окисления изопропилбензола в присутствии еаратов двух- и трехвалентного кобальта при 90°С. Показано, что скорость копления гидроперекиси и ее конечный выход самые большие при не- льшой концентрации катализаторов (0,015—0,03 мол.%). Большие личества стеаратов приводят к образованию карбонильных соединений, слот и CO_2.

2. Введение в реакционную систему бензоина (восстановителя) обуслав- вает повышение скорости накопления гидроперекиси, а также и повы- ение ее выхода. Это связано с окислительно-восстановительной реакци- между стеаратом кобальта и бензоином, имеющим следствием дополни- льное образование свободных радикалов в начале реакции.

3. При окислении кумола в щелочной эмульсии стеарат кобальта ока- вает значительно менее выраженное стимулирующее действие в начале акции, однако конечный выход гидроперекиси больший, чем при окисле- и в гомогенной жидкой фазе, что связано с частичным выводом кобальта реакционной системы в виде осадка в присутствии соды в водной фазе.

4. Инициирование реакции жидкофазного окисления кумола озоном начале реакции дает лучшие результаты при небольшом времени озони- вания (3 мин.), что приводит к созданию начальной макроскопической адии. Озонирование реакционной смеси по ходу процесса приводит к зрастанию конечного выхода гидроперекиси. Действие озона при эмуль- онном окислении не дает положительных результатов.

Львовский государственный университет им. И. Франко

Поступила 19.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Химическая наука и промышленность, № 3, 287, 1956.
Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, Гостоптехиздат, М., 1953.
И. П. Лосев, Р. Н. Смирнов, Проблемы окисления углеводородов, Изд-во АН СССР, М., 1954.
А. Н. Башкиров, Я. Б. Чертков, Проблемы окисления углеводородов, Изд-во АН СССР, М., 1954.

5. P. Lombard, G. Rommert, Bull. Soc. chim. France, № 1, 36, 1956.
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СС 99, 415, 1954.
7. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СС 101, 895, 1955.
8. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. хим 29, 710, 1955.
9. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 2327, 1956.
10. Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 847, 1956.
11. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 110, 245, 1956.
12. V. R. Kokatnur, M. J. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432, 19
13. К. Бауэр, Органический анализ, М., 1953, стр. 207.
14. M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Organ. Chem., 15, 7 1950.
15. Д. К. Толопко, Докл. АН СССР, 104, 101, 1955.

THE ACTION OF COBALT STEARATE AND OF OZONE IN THE LIQUID PHAS AND EMULSION OXIDATION OF CUMENE

R. V. Kucher (Lvov)

Summary

The oxidation velocity of isopropylbenzene in the presence of bi- and trival cobalt stearates at 90° C has been investigated. The rate of accumulation of the hydrop oxide and its ultimate yield have been shown to be the highest at low catalyst concent tions (0.015—0.03 mole%). Large amounts of stearates lead to the formation of carbo compounds, acids and CO_2.

The addition of benzoin (reducing agent) to the reacting system increases the r of accumulation and the ultimate yield of hydroperoxide. This is associated with oxidation-reduction reaction between cobalt stearate and benzoin, as a result of wh additional free radicals are formed at the beginning of the reaction.

In the oxidation of cumene in an alkaline emulsion cobalt stearate has a less stim lating effect at the beginning of the reaction, the ultimate hydroperoxide yield, howev being greater than in oxidation in a homogeneous liquid phase. This is due to the p tial precipitation of the cobalt from the reacting system in the presence of soda in liquid phase.

Initiation of the liquid phase oxidation of cumene by ozone in the beginning of reaction gives better results for small ozonization periods (3 min.) which leads to the tablishment of an initial macroscopic stage. Ozonization of the reacting mixture in course of the reaction increases the ultimate hydroperoxide yield. The action of ozo in emulsion oxidation leads to no positive results.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 3

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ НА КАТИОНИТАХ РАЗНЫХ ТИПОВ. I

Л. С. Александрова, С. Ю. Елович и К. В. Чмутов

Ионообменная хроматография получила за последние годы широкое аспространение. Наряду с большим числом прикладных работ, появивихся в печати, развиваются также и теоретические основы различных орон процесса хроматографии на ионообменных смолах.

В данной работе мы попытались выяснить некоторые закономерности рвой стадии процессов разделения на ионообменных смолах, а именно инамики адсорбции смеси ионов.

Экспериментальная часть

Было изучено влияние температуры и скорости потока раствора на сорбцию взаимное вытеснение ионов двухвалентной меди и кобальта. В качестве адсорбентов пользовались катиониты МСФ, СБС, КМ, РФ и КУ-2 (СДВ-3).

Для исследования динамики сорбции анионов Cl^- и CNS^- использовались анионы ММГ-1, НО и ЭДЭ-10. Особенно детально мы изучили динамику сорбции катионов кобальта и меди на катионитах КУ-2 и РФ. Катиониты были использованы в дородной форме. Иониты предварительно измельчались и рассеивались по фракям. Катиониты обрабатывались 4*N* HCl, затем отмывались от избытка солянной слоты и высушивались. Предварительно для каждого сорбента определялись нахаемость и емкость.

Исходным раствором служила эквинормальная смесь растворов $Co(NO_3)_2$ и $(NO_3)_2$; pH этого раствора был равен 4,0—4,5. Раствор нитрата кобальта был почен при помощи Co^{60}.

При проведении опытов катионит предварительно замачивался в дистиллированй воде и затем помещался в колонку диаметром 12 *мм*. Колонка была снабжена башкой, через которую можно было пропускать воду желаемой температуры. Вытекющий из колонки раствор собирался в мерные колбы фракциями в 25 *мл*. Концентация ионов меди определялась йодометрически, а ионов кобальта — радиометрически.

Фильтрат из колонки проходил через окружающую счетчик проточную кювету лого объема, что давало возможность быстро производить количественный анализ льтрата на содержание кобальта. Фильтрация через слой сорбента проводилась и трех скоростях: 1,47; 7,035 и 14,07 *мл/см*^{2} *мин*. Скорости потока измерялись и гулировались при помощи ротаметров и кранов на выходе колонок. Опыты при вышенных температурах проводились при предварительном подогревании расора, подающегося в колонку, во избежание газовыделения и вспучивания сорбента. полученным данным строились выходные кривые для каждого иона.

В этой работе изложены данные по динамике сорбции ионов кобальта и меди сорбентах КУ-2 и РФ в водородной форме.

Характеристика катионитов и изотермы сорбции. Как было показано в работе Л. С. Александровой и С. Ю. Еловича 1], катиониты КУ-2 и РФ резко различаются по ряду свойств. КУ-2 едставляет собою сульфированный продукт конденсации стирола и динилбензола, имеющий сильнокислую функциональную группу HSO_3^-. абухаемость сорбента в водородной форме составляет ~260%. Катионит Ф относится к классу резорцин-формальдегидных катионитов, с слабокислой функциональной группой $PO(OH)_2$. В кислой среде проявляется лько одна степень диссоциации фосфорной кислоты. Набухаемость РФ водородной форме составляет ~160%. Емкость катионитов в расчете на

сухую органическую массу адсорбента составляла для КУ-2 5,08 *мг-экв/* для РФ 1,79 *мг-экв/г*.

Константы обмена обоих катионитов для Co^{2+} и Cu^{2+} по отношению иону водорода приведены в таблице; измерения констант обмена пр водились при примерно постоянной ионной силе раствора (0,2 *N* HC

Константы обмена ионов Co^{2+} и Cu^{2+} и теплоты сорбции* на катионитах КУ-2 и Р

t, °C	Катионит РФ				Катионит КУ-2			
	Cu^{2+} — H^+	$Q, \frac{кал}{моль}$	Co^{2+} — H^+	$Q, \frac{кал}{моль}$	Cu^{2+} — H^+	$Q, \frac{кал}{моль}$	Co^{2+} — H^+	$Q, \frac{кал}{моль}$
20	0,74	1260	0,62	1040	1,1	600	1,0	0
40	0,65		0,54		1,03		1,0	
75	0,54		0,47		0,96		1,0	

* Теплота сорбции данной пары ионов обозначена через *Q*.

Время выдерживания системы до установления равновесия для опыт с КУ-2 составляло около 1 часа, для РФ 4—5 час.

Общий характер динамики сорбции

На рис. 1 и 2 приведены выходные кривые адсорбции ионов кобальта меди в отдельности на катионите РФ при 20°С. Концентрация на входе бы равна 0,1 *N* для каждого иона. Длина слоя сорбента в колонках бы 6,5 и 38 *см*. Как можно видеть, фронт ионов Co^{2+} и Cu^{2+} непрерывно разм вается. То же происходит и с фронтом вытесняемых ионов водорода.

На рис. 3 приведены выходные кривые, полученные при пропускан через колонку с катионитом РФ в водородной форме эквинормальной (0,1 смеси ионов кобальта и меди. Длина шихты составляла 6 *см* (*1*); 19, 5 (*2*) и 38 *см* (*3*). На рис. 3 отчетливо видно, что форма фронта каждого ионов непрерывно растягивается и уплощается, следовательно, в соо ветствии с характером хроматограмм отдельных ионов смесь их дает тот ж результат. Фронт ионов кобальта идет впереди ионов меди в полном согл сии с приведенными в таблице значениями констант обмена, так как ко станта обмена иона меди на катионите РФ больше константы обмена ио кобальта. Поэтому ион меди адсорбируется в большем количестве и, в тесняя ион кобальта, образует в определенной области хроматограмм зоны, где концентрация иона кобальта в растворе больше входной, ч приводит к образованию на хроматограмме иона кобальта небольшого го ба. При дальнейшем продвижении фронтов горб сглаживается; в резул тате уплощения кривых вытеснение делается меньше, и для слоя шихт наибольшей длины (38 *см*) горб уже не заметен.

Хроматограммы, полученные нами на катионите КУ-2, резко отлич ются от вышеописанных. То обстоятельство, что значения констант обме (таблица) кобальта и меди мало отличаются друг от друга, приводит к том что фронты движутся практически совместно (рис. 4). Форма общего фро та ионов постоянна и передвигается параллельно самой себе в соотве ствии с установленными Н. А. Шиловым закономерностями.

Как известно в теории динамики сорбции, форма фронта сорбции я ляется функцией двух факторов. Различная скорость движения концентр ционных точек в переднем фронте сорбционной волны непрерывно об стряет форму фронта. С другой стороны, все процессы, затягивающ установление равновесия между сорбентом и ионами в растворе, прив дят к размыванию концентраций вдоль шихты. Уравновешивание эт

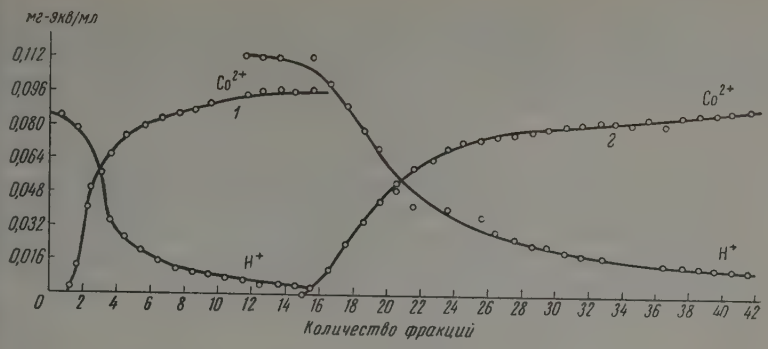


Рис. 1. Динамика сорбции ионов кобальта. Катионитом служил адсорбент РФ. Длина слоя сорбента составляла: *1* — 6,5 и *2* — 38 *см*

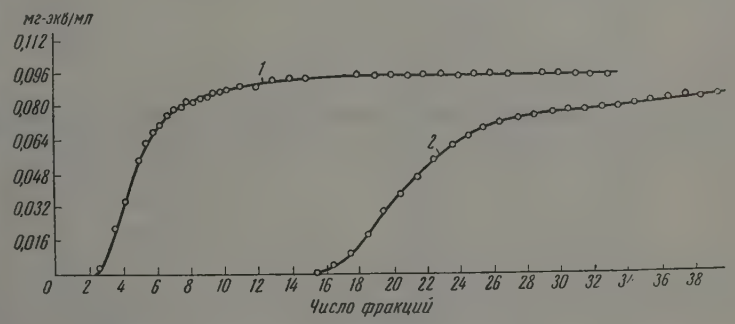


Рис. 2. Динамика сорбции ионов меди. Катионитом служил адсорбент РФ. Длина слоя сорбента составляла: *1* — 6,5 и *2* — 38 *см*

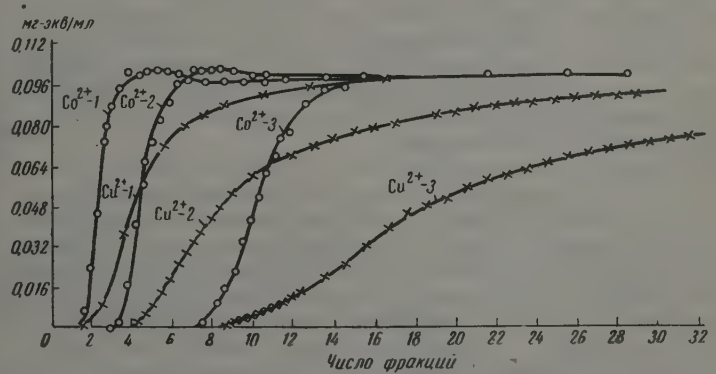


Рис. 3. Динамика сорбции ионов кобальта и меди при совместной фильтрации через шихту, заполненную катионитом РФ. Длина слоя сорбента составляла: *1* — 6,0; *2* — 19,5 и *3* — 38 *см*

факторов весьма часто приводит к установлению постоянной формы фронта, продвигающегося с постоянной скоростью по колонке, что мы и наблюдаем в случае сорбции ионов кобальта и меди на катионите КУ-2. Если же оба вышеупомянутых фактора не уравновешиваются, то фронт непрерывно растягивается по шихте и параллельного переноса не происходит (рис. 3).

Причиной затягивания установления равновесия между сорбентом РФ и раствором может быть либо недостаточно быстрая диффузия ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в зернах сорбента, либо замедленная кинетика установления равновесия самого процесса обмена ионов водорода на ионы кобальта и меди непосредственно у самих функциональных групп. Как известно, большинство авторов [2], изучавших динамику сорбции ионов и молекул на

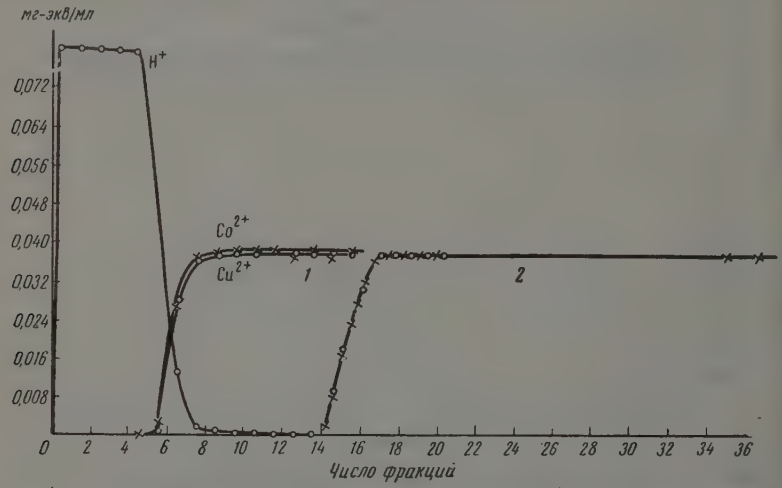


Рис. 4. Динамика сорбции ионов кобальта и меди в шихте, заполненной катионитом КУ-2. Длина шихты составляла: *1* — 8 и *2* — 16 *см*

сорбентах, основной причиной размывания фронтов считали медленность процесса диффузии. Томас [3] рассмотрел динамику сорбции с неравновесной кинетикой для простейшего случая одного вещества, с линейной изотермой сорбции. Расчет процесса адсорбции антрацена на окиси алюминия дал удовлетворительные результаты. Однако никаких доказательств того, что автор имел дело с неравновесной, а не диффузионной кинетикой, в работе не приводится.

Для установления причин расплывания фронтов движущихся ионов на катионите РФ мы прибегли к двум сериям экспериментов. Прежде всего было изучено влияние объемных скоростей движения фильтруемых через шихту растворов ионов кобальта и меди. Скорость фильтрации изменялась в 10 раз: от 1,47 до 14,7 *мл/см²мин*. На рис. 5 приведены соответствующие кривые для опытов, проведенных при 40°С. Несмотря на десятикратное изменение линейной скорости движения раствора, форма фронтов кобальта и меди практически не изменяется. Замечается только определенное влияние скорости движения фильтруемой жидкости на вытеснение иона кобальта медью. При увеличении объемной скорости движения жидкости вытеснительное действие ионов меди уменьшается. Таким образом, изменение фактора времени контакта раствора с сорбентом не дало заметного эффекта. В случае, если бы причиной размывания формы фронтов было явление замедленной диффузии, эффект, как нам кажется, должен был быть весьма заметным.

Второй серией опытов, проведенных нами, являются эксперименты фильтрации растворов через шихту различного зернения.

На рис. 6 приведены графики для трех опытов. Зернение изменялось пределах от 0,1—0,25 *мм* до 0,5—1 *мм*. На рисунках можно видеть, что ма фронтов ионов кобальта практически не изменилась. Фронты ионов и с увеличением диаметра частиц адсорбента несколько расплываются, а вытеснительный эффект значительно падает, что можно ждать по снижению горба при рупнении зерен адсорбента. Таким образом, можно сделать вывод,

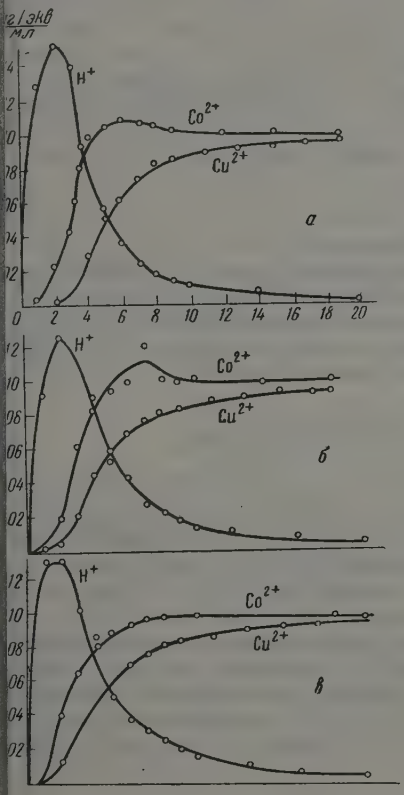


Рис. 5

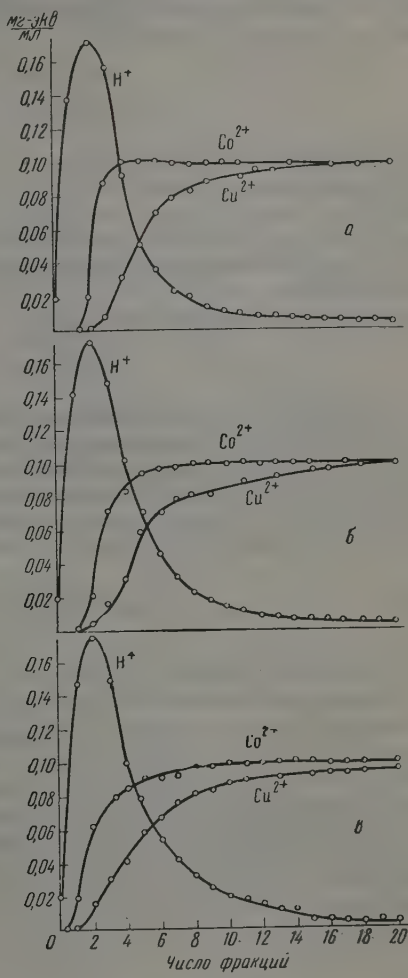


Рис. 6

. 5. Динамика сорбции ионов кобальта и меди при 40°С. Скорость фильтрации составляла: *а* — 1,47 *мл/см²мин*; *б* — 7,35 *мл/см² мин* и *в* — 14,7 *мл/см² мин*

. 6. Динамика сорбции ионов кобальта и меди при различном зернении адсорбента: *а* — зернение 0,1÷0,25 *мм*; *б* — 0,25÷0,5 *мм*; *в* — 0,5÷1,0 *мм*

резкие изменения факторов, определяющих подвод реагентов к ту адсорбции, мало или совсем не меняют характера динамики сорбции ов.

Мы полагаем, что из вышеприведенных экспериментов следует, что объяснения наблюденных фактов необходимо привлечь также фактор остаточно быстрого установления равновесия самой обменной реакции.

Необходимо принять во внимание характер функциональной группы сорбента РФ. Так как фосфорная кислота относится к слабым кислотам, то присутствие ионов водорода при обмене приводит к подавлению диссоциации кислоты и уменьшению числа способных к обмену функциональных групп. Это обстоятельство должно приводить к уменьшению скорости ионного обмена и в определенных условиях к неравновесной кинетике.

Сопоставим уравнения диффузии катиона и скорости процесса обмена при неравновесной кинетике:

$$w_1 = k_1 (\mathrm{Me}_0 - \mathrm{Me}_n), \qquad (1)$$

$$w_2 = k' [\mathrm{Me}^{2+}] [\overline{\mathrm{H}}^+]^2 - k'' [\mathrm{H}^+]^2 [\overline{\mathrm{Me}}^{2+}], \qquad (2)$$

k_1 — константа скорости диффузии; k' и k'' — константы скорости сорбции и десорбции соответственно; w_1 и w_2 обозначают скорости процесса диффузии иона и неравновесной кинетики; Me_0 и Me_n — концентрации ионов металла в объеме и непосредственно у места адсорбции; черта над буквенным обозначением показывает, что концентрация относится к твердой фазе.

Для слабой кислоты $\overline{\mathrm{HR}}$ можно написать следующее уравнение:

$$\overline{\mathrm{HR}} \rightleftarrows \mathrm{H}^+ + \overline{\mathrm{R}}^-, \qquad (3)$$

R — означает кислотный остаток катионита.

Как это было уже рассмотрено Хале и Райхенбергом [4], в слабокислотных группах только часть их в присутствии ионов водорода может считаться способной к обмену. Присутствие ионов водорода в растворе сдвигает равновесие влево и еще более уменьшает число способных к обмену ионов водорода. Уравнение (2) должно быть записано так:

$$w_2 = k' [\mathrm{Me}^{2+}] \left\{ \frac{K_s [\overline{\mathrm{HR}}]}{[\overline{\mathrm{R}}]} \right\}^2 - k'' [\mathrm{H}^+] [\overline{\mathrm{Me}}^{2+}], \qquad (4)$$

K_s обозначает константу диссоциации слабой кислоты.

Увеличение кислотности раствора приводит к уменьшению общего числа обменных групп, увеличению отношения $[\overline{\mathrm{HR}}]/[\overline{\mathrm{R}}]$ и общему падению скорости w_2. Тогда при стационарности процесса $\mathrm{Me}_n \rightarrow \mathrm{Me}_0$ и, следовательно, можно не считаться с процессом диффузии из объема к сорбенту, а стадией, лимитирующей скорость, будет процесс неравновесной кинетики. В описываемом нами случае, очевидно, мы близки именно к такому положению. Сильное затруднение в диффузии может сделать лимитирующим процесс диффузии, и тогда наступит резкая зависимость формы фронтов ионов от скорости фильтрации жидкости и от степени зернения частиц сорбента.

Влияние температуры на скорость движения фронтов

Влияние температуры на скорость движения фронтов и форму последних также проявляет ряд интересных закономерностей. Как мы уже отмечали, динамика сорбции на катионите КУ-2 имеет характер параллельного переноса. С повышением температуры увеличивается скорость движения ионов кобальта и меди, фронты которых совпадают.

Напишем уравнения Н. А. Шилова для движения фронта одного иона при температурах t_1 и t_2, где $t_2 > t_1$:

$$w_{t_1} = u \frac{c_0}{\alpha c_0 + q_{t_1}}, \quad w_{t_2} = u \frac{c_0}{\alpha c_0 + q_{t_2}}, \qquad (5)$$

и w_{t_2} означают скорости движения фронта иона при температурах и t_2; u — скорость фильтрации раствора через колонку, c_0 — входная нцентрация ионов, q_{t_1} и q_{t_2} — адсорбированное количество при темпе-турах t_1 и t_2, α — пористость шихты:

$$\frac{w_{t_2}}{w_{t_1}} = \frac{\alpha c_0 + q_{t_1}}{\alpha c_0 + q_{t_2}} = \frac{\alpha + (q_{t_1}/c_0)}{\alpha + (q_{t_2}/c_0)}. \tag{6}$$

я выпуклых изотерм можно написать

$$\frac{q_{t_1}}{c_0} \gg \alpha; \quad \frac{q_{t_2}}{c_0} \gg \alpha;$$

тогда

$$\frac{w_{t_2}}{w_{t_1}} = \frac{q_{t_1}}{q_{t_2}}. \tag{7}$$

Таким образом, отношение скорости движения фронтов будет равно ратному отношению адсорбированных количеств ионов в отработанном ое. При положительной теплоте реакции вытеснения адсорбированно- в колонке иона адсорбированное количество первого с температурой дает и, следовательно, скорость продвижения фронта увеличивается. сюда вытекает, что если провести опыт наоборот, т. е. заполнить ио- т лучше сорбирующимся ионом и пропускать через колонку раствор ху- сорбирующимся ионом, то, так как для последнего реакция вытесне- я имеет отрицательный температурный эффект, скорость движения онта хуже сорбирующегося иона в этом случае будет с температурой еньшаться.

Напишем изотерму двух ионов для двух разных температур:

$$\frac{q'^{1/z_1}_{t_1}}{q''^{1/z_2}_{t_1}} = k_{t_1} \frac{a'^{1/z_1}_{t_1}}{a''^{1/z_2}_{t_1}} \quad \text{и} \quad \frac{q'^{1/z_1}_{t_2}}{q''^{1/z_2}_{t_2}} = k_{t_2} \frac{a'^{1/z_1}_{t_2}}{a''^{1/z_2}_{t_2}}. \tag{8}$$

есь индексы в верху букв в формулах означают различные ионы; z_1 — заряды ионов.

Преобразуя эти уравнения, получаем

$$\frac{q'_{t_1}}{a'_{t_1}} = k^{z_1}_{t_1} \left(\frac{q''_{t_1}}{a''_{t_1}}\right)^{z_1/z_2}; \quad \frac{q'_{t_2}}{a'_{t_2}} = k^{z_1}_{t_2} \left(\frac{q''_{t_2}}{a''_{t_2}}\right)^{z_1/z_2}. \tag{9}$$

ли мы будем пропускать через колонку раствор с исходной концент- цией $c_{t_1} = c_{t_2}$, то, принимая во внимание, что коэффициенты активнос- ионов мало меняются с изменением температуры, можно положить $= a_{t_2}$.

Разделив уравнения (9) друг на друга, получаем

$$\frac{q'_{t_1}}{q'_{t_2}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^{z_1} \left(\frac{q''_{t_2} a''_{t_1}}{q''_{t_1} a''_{t_2}}\right)^{z_1/z_2}. \tag{10}$$

В определенных случаях уравнение упрощается. Если одним из ионов ляется ион водорода, всегда присутствующий в растворе $z_2 = 1$, $= a''_{t_2}$. (Явлений гидролиза мы не принимаем во внимание). Тогда урав- ение запишется так:

$$\frac{q'_{t_1}}{q'_{t_2}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^{z_1} \left(\frac{q''_{t_2}}{q''_{t_1}}\right)^{z_1}. \tag{11}$$

усть заполнение нашего иона в отработанном слое катионита невели- , так что можно положить

$$q' \ll S; \quad q'' \approx S \quad (S \text{ — емкость катионита}).$$

Тогда

$$\frac{q'_{t_1}}{q'_{t_2}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^{z_1}. \quad (12)$$

Для процесса движения фронта одного из ионов, например, примененного нами иона меди, для небольших заполнений будем иметь

$$\frac{q_{t_1}}{q_{t_2}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^2 \quad (13)$$

и, следовательно, для отношения скоростей движения фронтов при двух температурах

$$\frac{w_{t_2}}{w_{t_1}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^2. \quad (14)$$

Оценим влияние температуры для динамики изученных нами ионов. Для интервала температур 20—75°С (таблица) имеем

$$\frac{w_{75^\circ}}{w_{20^\circ}} = \left(\frac{k_{20^\circ}}{k_{75^\circ}}\right)^2 = \left(\frac{1,1}{0,96}\right)^2 = 1,14^2 = 1,32,$$

т. е. скорость движения фронта должна увеличиться на 30%. Для интервала температур 20—90°С получаем значение 1,49.

Наши данные для движения ионов кобальта вместе с ионами меди через колонку, заполненную сорбентом в водородной форме, для области сравнительно больших заполнений дают отношение 1,2. Таким образом в наших данных мы имеем только качественное подтверждение выведенных нами уравнений.

Используя явление фронтального анализа при малых заполнениях одного из ионов, можно определить теплоту сорбции этого иона по отношению к вытесняемому. Принимая во внимание, что

$$k_{t_1} = k_0 e^{Q/RT_1}; \; k_{t_2} = k_0 e^{Q/RT_2},$$

где Q есть теплота ионообменной сорбции, получаем из уравнения (7) и (12) для системы, где одним из ионов является одновалентный ион:

$$\frac{w_{t_2}}{w_{t_1}} = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^z = \exp\left[\frac{zQ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]. \quad (15)$$

Отсюда

$$Q = \frac{4,6 \lg (w_{t_2}/w_{t_1})}{z\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (16)$$

под Q мы здесь понимаем абсолютное значение теплоты сорбции, которая в ионном обмене, как известно, бывает как положительной, так и отрицательной.

Приведенные нами соображения могут быть также применены к явлениям молекулярной сорбции как из газовой фазы, так и из растворов.

Выводы

1. Изучена динамика сорбции ионов меди и кобальта на катионитах КУ-2 и РФ, примененных в водородной форме.

2. Движение фронтов кобальта и меди на катионите РФ с слабокислой фосфорнокислой функциональной группой идет с разными скоростями. Форма фронтов ионов не устанавливается и непрерывно растягивается.

3. Движение фронтов кобальта и меди на катионите КУ-2 с сильнокислой функциональной группой HSO_3 идет совместно. Форма фронта постоянна; наблюдается режим параллельного переноса.

4. Изучена динамика сорбции в зависимости от скорости фильтрова- и размеров зерна при трех температурах.
5. Выведены уравнения, дающие зависимость движения фронтов от пературы при режиме параллельного переноса. Показано, что из дан- по движению фронтов при разных температурах можно рассчитать оту сорбции.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

. С. Александрова и С. Ю. Елович, Коллоидн. ж., 20, 687—693, 1958.
. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский, ЖРХО, 67, 1107, 1929; Wicke, Kolloid-Z., 86, 167, 195, 1939; А. А. Жу-ховицкий, Ж. физ. химии, 19, 258, 1945; О. М. Тодес, Ж. прикл. химии, 43, 591, 1945.
. Томас, Хроматография, Сб. статей, ИИЛ, 1949, стр. 25.
. K. Hale a. D. Reichenberg, Disc. Faraday Soc., № 7, 79, 1949.
. М. Тодес, Ж. прикл. химии, 43, 591, 1945.

THE DYNAMICS OF IONIC SORPTION ON VARIOUS TYPES OF CATION EXCHANGERS

L. S. Aleksandrova, S. Yu. Elovich and *K. V. Chmutov (Moscow)*

Summary

An investigation has been made into the dynamics of sorption of copper and cobalt on the hydrogen forms of the cation exchangers KU-2 and RF. On the cation exchan- RF with the weak phosphoric acid functional group the cobalt and copper fronts e at different rates. The fronts themselves have no definitely established shape but continuously spreading outward. On the exchanger KU-2 with the strong HSO_3 tional group both fronts move together. The shape of the front is definite an fer is observed to take place parallelly.

The dynamics of sorption with respect to the rate of filtration and the grain size been studied for 3 temperatures.

Equations have been derived correlating the motion of the fronts with the tem- ture under conditions of parallel transfer.

It has been shown that the heat of sorption may be calculated from data on the fron- motion for various temperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Г. В. Сакович

Изучение кинетики полиморфных превращений аммиачной селитр в связи с выяснением причин слеживаемости этого вещества приобре большой интерес. Особенно детально этот вопрос изучался в последн время Б. В. Ерофеевым и Н. И. Мицкевичем [1—4]. Ими, в частности, бы показано, что температурная зависимость скорости модификационных пер ходов $NH_4NO_3(IV) \rightleftarrows NH_4NO_3(III)$ и $NH_4NO_3(III) \rightleftarrows NH_4NO_3(II)$ не опис вается уравнением Аррениуса

$$k = Ce^{-W/RT}. \quad (1)$$

Неприменимость уравнения (1) для описания температурной завис мости скорости указанных модификационных переходов связана с тем, ч оно не учитывает существование температур начала химических проце сов $T_н$, отличных от абсолютного нуля, вообще, и температур начала пол морфных превращений, в частности, для которых $T_н$ совпадает с темпер турой перехода $T_п$ [5].

Существенным в понимании температуры начала превращения низк температурной модификации в высокотемпературную является свя ее с наличием хотя бы отдельных структурных частиц, запас колебательн энергии которых в рамках исходной кристаллической решетки был достаточен для такого перехода. Появление подобных активных структу ных частиц обусловлено тем, что увеличение запаса колебательной энерг частиц с увеличением температуры происходит не бесконечно. С некотор го температурного предела в кристаллической решетке появляются част цы, запас энергии которых достаточен для преодоления активационно барьера, связанного с образованием новой кристаллической решетк Этот температурный предел является температурой модификационно перехода. При этом скорость перехода при $T > T_п$ определяется числ активных частиц. Чем выше температура опыта по сравнению с $T_п$, т больше число структурных частиц в исходной кристаллической решет способных участвовать в образовании новой кристаллической решетк а следовательно, тем больше скорость процесса. При температуре пе хода и ниже нее число таких структурных частиц равно нулю, соответств но равна нулю и скорость перехода. Это позволяет принять, что $T_н$ п вращения низкотемпературной модификации в высокотемпературную с падает с температурой перехода. В таком случае ранее предложен нами [5] уравнение для описания температурной зависимости скоро химических реакций

$$k = Be^{-E/R(T-T_н)}$$

принимает вид

$$k = Be^{-E/R(T-T_п)},$$

где k — константа скорости.

Скорость обратного перехода в первом приближении не зависит от тивности частиц высокотемпературной модификации, но зависит от чи

тойчивых мест в кристаллической решетке низкотемпературной модификации, в которых структурные частицы обладают колебательной энергией, недостаточной для прямого процесса. Температурное изменение числа таких мест характеризуется тем, что с повышением температуры оно уменьшается. При температуре модификационного перехода и выше оно равно нулю. В соответствии с этим скорость перехода высокотемпературной модификации в низкотемпературную при $T \geqslant T_п$ равна нулю, а при $T < T_п$ принимает определенные численные значения, которые увеличиваются по мере понижения температуры опыта. Такая особенность температурной зависимости скорости рассматриваемых модификационных переходов

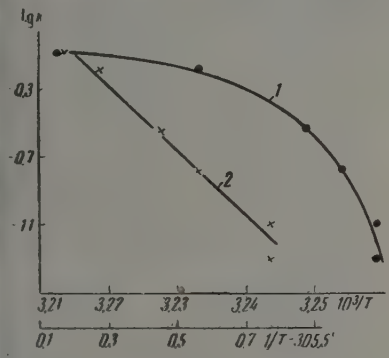


Рис. 1

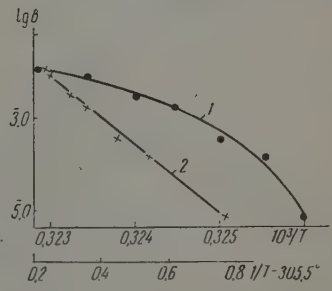


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость константы скорости превращения $NH_4NO_3(IV) \rightarrow NH_4NO_3(III)$. Здесь и далее на рисунках *1* — соответствует верхней абсциссе, *2* — нижней

Рис. 2. Температурная зависимость постоянной b из уравнения (5) для случая превращения $NH_4NO_3(IV) \rightarrow NH_4NO_3$ (III)

зволяет предполагать применимость для ее описания уравнения вида

$$k = Be^{-E/R(T_п - T)}, \qquad (4)$$

е k — константа скорости.

Для оценки применимости уравнений (3) и (4) для описания температурной зависимости скорости полиморфных превращений:

$$NH_4NO_3\,(IV) \rightleftarrows NH_4NO_3\,(III) \text{ и } NH_4NO_3(III) \rightleftarrows NH_4NO_3\,(II)$$

и воспользовались экспериментальными данными работ [1—4]. В этих ботах кинетический анализ проводился при помощи уравнения

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n}, \qquad (5)$$

е α — доля превратившегося вещества ко времени t, b и n — постоянные. спользуя приводимые в работах численные значения b и n, расчет величины константы скорости производили по равенству [6]

$$k = nb^{1/n}. \qquad (6)$$

На рис. 1 представлена графическая зависимость константы скорости температуры в координатах $\lg k — 1/T$ и $\lg k — 1/T — 305{,}5$ для превращения $NH_4NO_3(IV) \rightarrow NH_4NO_3$ (III). Как можно видеть, экспериментальные точки в координатах $\lg k — 1/T$ не образуют прямой, как это следовало в случае применимости уравнения Аррениуса. Они ложатся на некоторую кривую, которая тем более искривляется, чем ближе температура

опыта к температуре превращения. При экстраполяции полученной кр вой в область низких температур она асимптотически приближается некоторой прямой $1/T=\text{const}$. В то же время экспериментальные точ хорошо ложатся относительно прямой в координатах $\lg k—1/T—305$ что указывает на применимость уравнения (3) для описания температу ной зависимости скорости полиморфного превращения NH_4NO_3(IV) $\rightarrow NH_4NO_3$ (III). Расчет дает значения E и $\lg B$, равные 8,63 *кал/моль* и 0,7 соответственно.

Авторы работы [1], принимая за константу скорости значение постоя ной b из уравнения (5), также показали неприменимость уравнения Арр ниуса. Незначительное изменен постоянной n от опыта к опы позволяет использовать урав ние (3) и для описания темпер турной зависимости постоянн b [6]. На рис. 2 приведены завис мости $\lg b$ от $1/T$ и $1/T—305{,}5$, которых видно, что эксперим тальные точки достаточно уд летворительно ложатся на пр мую в координатах $\lg b—1/T$ $—305{,}5$.

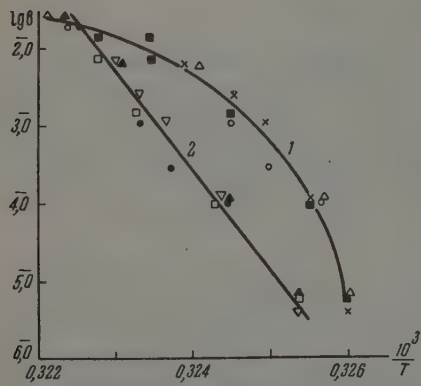


Рис. 3. Температурная зависимость постоянной b из уравнения (5) для случая превращения NH_4NO_3(IV)$\rightarrow NH_4NO_3$ (III).

Применимость уравнения для описания температурной з висимости постоянной b проя ляется независимо от некотор условий подготовки NH_4NO_3 опыту, как это можно видеть сравнения приведенной на ри 3 графической зависимости $\lg$ от $1/T$, заимствованной нами работы [2], с графической завис мостью $\lg b$ от $1/T—305{,}5$, рассч танной нами. Опытные точ хорошо ложатся относительно прямой

$$\lg b = -0{,}2 - \frac{30{,}5}{R(T-305{,}5)}.$$

Между E, полученной из температурной зависимости $\lg k$, и E_1— из тем ратурной зависимости $\lg b$, выполняется приближенное соотношение $E=E_1/n$, являющееся следствием связи между k и b, выражающейся в раве стве (6).

На основании экспериментальных данных из работы [3] была найде применимость уравнения (3) для описания температурной зависимос скорости превращения NH_4NO_3(III) $\rightarrow NH_4NO_3$(II), для которого $T_п=357{,}4°K$. Графическая зависимость $\lg k$ от $1/T$ и $1/T—357{,}4$ представле на рис. 4, из которого видно, с одной стороны, недостаточность уравнен (1) для описания температурной зависимости скорости превращен NH_4NO_3(III)$\rightarrow NH_4NO_3$(II), с другой — удовлетворительную применимос для этой цели уравнения (3). В изученном интервале температур завис мость $\lg k$ от T передается уравнением

$$\lg k = 0{,}97 - \frac{6{,}3}{R(T-357{,}4)}.$$

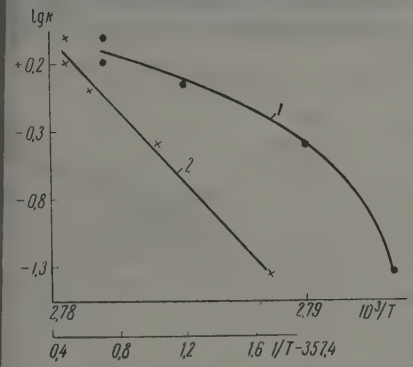
Уравнение (3) ввиду постоянства параметра n применимо для описан температурной зависимости постоянной b, как это можно видеть из рис. на котором даны график зависимости $\lg b$ от $1/T$, взятый нами из рабо [3], и график зависимости $\lg b$ от $1/T—357{,}4$, рассчитанный нами. Изм

ение значений lg b с температурой описывается уравнением (3) при равен-
тве E и lg b 14,53 *кал/моль* и 0,93 соответственно.

Оценку применимости уравнения (4) для описания температурной
зависимости скорости перехода высокотемпературной модификации в
низкотемпературную мы производили по данным превращений:

$$NH_4NO_3\,(III) \rightarrow NH_4NO_3\,(IV)\ [4] \text{ и } NH_4NO_3\,(II) \rightarrow NH_4NO_3\,(III)\ [3].$$

тсутствие в работе [4] численных значений постоянной n из уравнения
5) для отдельных превращений $NH_4NO_3(III) \rightarrow NH_4NO_3$ (II) сделало невоз-
ожным расчет констант скорости. Поэтому мы применили уравнение
4) для описания температурной зависимости постоянной b. На рис. 6
ана заимствованная из работы [4] зависимость lg b от $1/T$ для двух видов



ис. 4. Температурная зависимость
онстанты скорости превращения
$NH_4NO_3(III) \rightarrow NH_4NO_3$ (II)

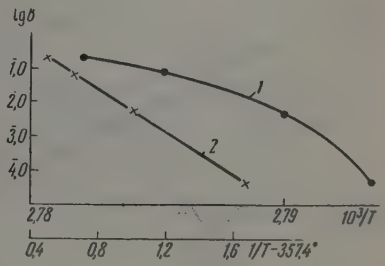


Рис. 5. Температурная зависимость постоянной b из уравнения (5) для случая превращения $NH_4NO_3(III) \rightarrow NH_4NO_3(II)$

бразцов $NH_4NO_3(III)$: прогретых перед опытами при 53—60°С (кривая *1*)
предварительно непрогретых (кривая *2*). Характерной особенностью
риведенной температурной зависимости является увеличение скорости
понижением температуры опыта. Уже поэтому для описания ее не при-
одно уравнение Аррениуса. Из рис. 6 можно видеть также различие в реак-
ционной способности образцов, получивших различную предварительную
бработку. Однако количественного учета их различной активности в
аботе [4] не приводится. Это можно сделать только в том случае, если
емпературную зависимость скорости представить в координатах lg b —
/305,5—T. В указанных координатах экспериментальные точки хорошо
ожатся на прямые, что указывает на применимость уравнения (4). Для
тмеченных выше двух образцов NH_4NO_3 (III) зависимость lg b от T описы-
ается разными уравнениями:

$$\lg b = 0{,}23 - \frac{10{,}8}{R\,(305{,}5 - T)}$$ для образцов, предварительн прогретых при 55—60°С,

$$\lg b = 13{,}4 - \frac{34{,}3}{R\,(305{,}5 - T)}$$ для образцов, предварительно непрогретых.

Если учесть имеющиеся в работе [4] указания, что для первого вида
бразцов $NH_4NO_3(III)$ параметр n равен двум, а для другого — трем, то
ля E из температурной зависимости константы скорости ориентировочно
олучим значения, равные 5,4 и 11,4 соответственно.

Для оценки применимости уравнения (4) к превращению $NH_4NO_3(II) \rightarrow$
$\rightarrow NH_4NO_3(III)$ мы рассчитали значения константы скорости по данным ра-
оты [3]. На рис. 7 представлены графики зависимости lg k от $1/T$ и
/357,4—T. Как и в случае превращения $NH_4NO_3(III) \rightarrow NH_4NO_3(IV)$, зависи-

мость $\lg k$ от $1/T$ нелинейна и обратна той, которая следует из уравнен Аррениуса. Следовательно, и в данном случае это уравнение не примени для описания температурной зависимости скорости рассматриваемо модификационного перехода. В то же время для этой цели пригодно ура нение (4), как это следует из линейной зависимости $\lg k$ от 1/357,4— Температурная зависимость константы скорости описывается уравнени

$$\lg k = 0{,}64 - \frac{2{,}00}{R(357{,}4 - T)}.$$

Найденная нами применимость уравнений (3) и (4), учитывающ температурные пределы активности отдельных модификаций NH_4NO которые совпадают с температурами модификационных переходов, служ

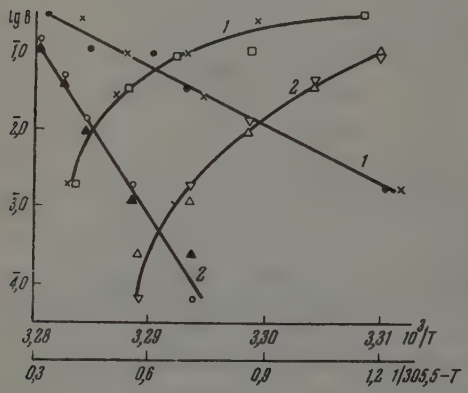


Рис. 6

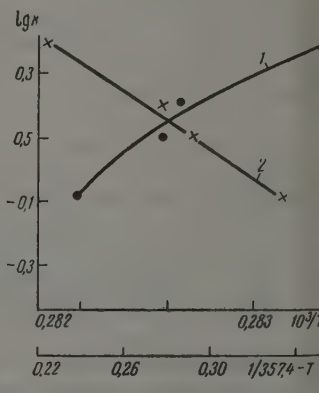


Рис. 7

Рис. 6. Температурная зависимость постоянной b из уравнения (5) для случая прев щения: *1* — предварительно прогретых, *2* — непрогретых образцов NH_4NO_3(I в NH_4NO_3(IV).

Рис. 7. Температурная зависимость константы скорости превращения NH_4NO_3(II → NH_4NO_3(III)

хорошим подтверждением справедливости ранее высказанных предста лений [5]. Согласно этим представлениям, для многих типов реакц при описании температурной зависимости скорости необходимо учит вать температуру начала их. Однако, рассматривая применимость урав ния (4), следует иметь в виду, что оно все же приближенно. Это уравнен не учитывает зависимости активности высокотемпературной модификац от запаса колебательной энергии структурных частиц, который уменьш ется с понижением температуры. Уменьшение колебательной энергии стру турных частиц, в конце концов, может привести к обращению темпе турной зависимости скорости перехода высокотемпературной модиф кации в низкотемпературную. Это, в свою очередь, может даже вызва «замораживание» высокотемпературной модификации при значительн охлаждении по сравнению с температурной областью ее существован что на примере перехода NH_4NO_3(II)→NH_4NO_3(III) убедительно показа Л. А. Алексеенко и Б. В. Болдырев [7]. Поэтому применимость уравнен (4) ограничена областью температур, прилегающих к температуре пе хода.

Выводы

1. Использованы представления о существовании температурных пределов активности отдельных модификаций для количественной оценки температурной зависимости скорости модификационных переходов. Предложены уравнения для описания зависимости константы скорости от температуры как для прямого, так и обратного направлений модификационных переходов.

2. На основании имеющихся в литературе экспериментальных данных показана применимость уравнений:

$$k = Be^{-E/R(T-T_п)} \text{ и } k = Be^{-E/R(T_п-T)},$$

для описания температурной зависимости скорости переходов

$$NH_4NO_3\,(IV) \rightleftarrows NH_4NO_3\,(III) \text{ и } NH_4NO_3\,(III) \rightleftarrows NH_4NO_3\,(II).$$

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила
31.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 24, 1235, 1950.
. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 26, 848, 1952.
. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 27, 118, 1953.
. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 26, 1631, 1952.
. Г. В. Сакович, Диссертация, Томск, 1956.
. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томский ун-т, 26, 103, 1955.
. Л. А. Алексеенко и В. В. Болдырев, Ж. прикл. химии, 28, 529, 1956.

ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE OF POLYMORPHOUS TRANSITIONS IN AMMONIUM NITRATE

G. V. Sakovich (Tomsk)

Summary

To make a quantitative estimate of the temperature dependence of the rate of polymorphous transitions use has been made of the conception as to the existence of temperature limits for the activity of the separate modifications, making itself manifest in the transition temperatures T_p. Equations of the type $k=Be^{-E/R(T-T_p)}$ and $k=Be^{-E/R(T_p-T)}$ have been proposed for the temperature dependence of the rate constant for the transition of the low temperature to the high temperature modification and vice-versa. The validity of the equations was confirmed by published data on the temperature dependence of the transitions NH_4NO_3 (IV)$\rightleftarrows NH_4NO_3$ (III) and NH_4NO_3 (III)$\rightleftarrows NH_4NO_3$(II).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. С. Ениколопян

Отличительной чертой кинетики окисления углеводородов является ее автокаталитический характер. Это обстоятельство, а также отсутствие законченной теории цепных реакций долгое время затрудняли установление химического механизма этого важного класса реакций. После формулирования Н. Н. Семеновым теории вырожденного разветвления [1, 2] стала возможной химическая конкретизация механизма окисления углеводорода.

В настоящее время предложено много схем окисления углеводородов [3—14], которые в основном удовлетворительно описывают экспериментальные данные, полученные при низких температурах. Существенных отличия между предложенными механизмами нет, и их можно объединить в один единый механизм окисления углеводородов.

Все предложенные механизмы включают следующие три узловых момента:

1) вырожденное разветвление осуществляется стабильными промежуточными продуктами (перекиси, альдегиды);

2) реакции продолжения цепи осуществляются только при помощи монорадикалов*;

3) в соответствии с перекисной теорией Баха—Энглера кислород реагирует с радикалами с разрывом только одной O—O связи, образуя перекисный радикал ($ROO^{\cdot}$).

Максимальная скорость реакции согласно этим схемам зависит от концентрации углеводорода и кислорода следующим образом:

$$w_{\text{макс}} \sim (RH)^m (O_2)^n,$$

при этом $m > n$. Как правило, $m \sim 2$, $n \sim 1$.

Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при низких температурах, что является доказательством правильности предложенных механизмов.

Однако опыт показывает, что с увеличением температуры порядок реакции по углеводороду падает, а по кислороду растет. Особенно отчетливо это показано для случая окисления метана.

В табл. 1 приведены данные различных авторов по определению порядка реакции (по максимальной скорости) окисления метана при различных температурах. Как видно, с ростом температуры порядок по кислороду растет, а по метану падает. При очень высоких температурах максимальная скорость реакции практически зависит только от концентрации кислорода, а метан даже ингибирует окисление. Аналогичная зависимость была получена нами при исследовании реакции окисления метана в присутствии гомогенного катализатора NO_2 [14].

---

* При низких температурах протекание реакции окисления углеводородов при помощи бирадикалов в настоящее время считается маловероятным [11].

Таблица 1

Порядок реакции окисления метана по кислороду n_{O_2} и метану n_{CH_4} при разных температурах

Температура, °С	Сосуд	n_{O_2}	n_{CH_4}	Литература
376	Пирекс	0,5	2,3	[15]
400				
416	»	0,5	2,0	[16]
467	Чистый сосуд	1,0	1,6	[17]
480	—	1,0	2,0	[18]
500	HF	1,2	1,6	[19]
500	«Старый» сосуд	1÷2	1,9÷2,3	[19]
500	Обработ. нагревом	1÷1,6	2,4	[19]
500	PbO	1,55	2÷2,4	[19]
570	—	2,4	1,45	[15]
617	—	2,52	0,11	[15]
650	HF	2,4÷2,7	—1÷0,4	[19]
650	Обработ. нагревом	2,3÷2,7	0÷0,7	[19]
650	PbO	2÷3	0,2÷1	[19]
666	—	3,8	—0,14	[15]
750	—	2÷2,4	—0,4÷0,4	[19]

При окислении пропана при 270° С по данным Пиза [20] максимальная рость реакции пропорциональна концентрации пропана в степени 1 до 2, а от концентрации кислорода не зависит. При 400° С по данным юита [21] и Пиза [22] максимальная скорость зависит от концентра- и пропана и кислорода в первой степени.

Изменение порядка реакции по углеводороду и кислороду с ростом пературы характерно также для окисления олефинов, причем здесь, же как и при окислении парафинов, с ростом температуры порядок углеводороду падает, а по кислороду растет. Аналогичные явления блюдаются для всех углеводородов, для которых был определен поря- реакции в широком диапазоне температур.

Однако определение порядка реакции в широком диапазоне темпера- связано со значительными экспериментальными трудностями. По- му для определения зависимости максимальной скорости реакции от нцентрации горючего и кислорода можно воспользоваться данными по висимости минимального давления самовоспламенения от температуры и различных составах смеси. Действительно, если самовоспламенение леводородов рассматривать как процесс, имеющий цепочечно-тепловую роду (т. е. когда тепловому взрыву предшествует цепное самоускоре- е), то очевидно, что при данной температуре самовоспламенение, соот- ствующее минимальному давлению взрыва, наступит в момент достиже- я максимальной скорости реакции, которой и отвечает максимальная рость тепловыделения*. При более высоких давлениях тепловое само- спламенение наступит до достижения максимальной скорости реакции, к это показано на рис. 1.

Таким образом, если полагать, что для данного сосуда критическая рость реакции (критическая скорость тепловыделения), при которой еет место тепловое самовоспламенение, в определенном диапазоне тем- ратуры не зависит от давления и состава смеси, то кривую, описываю- ю зависимость минимального давления самовоспламенения от темпера- ры, можно приближенно рассматривать как кривую постоянной макси-

* Тепловой эффект реакции окисления углеводородов, по мере приближения к ксимальной скорости, растет, так как начинают окисляться стабильные промежу- ные продукты.

мальной скорости. Имея данные по зависимости минимального давле самовоспламенения от температуры при различных составах смеси, мо судить о зависимости максимальной скорости реакции от состава различных температурах.

Такие данные имеются для метана [23]. Как видно из рис. 2, при низ температурах минимальное давление самовоспламенения тем мень чем больше концентрация метана, а при высоких температурах (вы 600° С)—наоборот. Эти кривые показывают, что максимальная скоро реакции окисления метана при температурах ниже 600° С сильнее зави от концентрации метана, чем от концентрации кислорода, а при темпе турах выше 600° С наблюдается обратная зависимость. Аналогичное яв ние имеет место при самовоспламенении этана [24] (рис. 3).

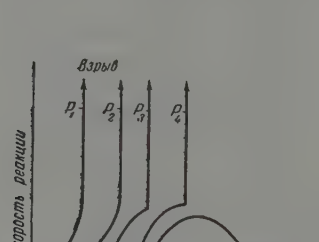


Рис. 1

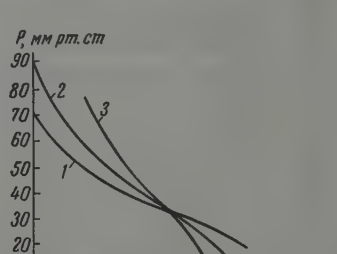


Рис. 2

Рис. 1. P — общее давление реагирующей смеси $P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5$

Рис. 2. Зависимость минимального давления самовоспламенения метано-кислородных смесей от температуры: *1* — смесь $CH_4 + 2O_2$; *2* — смесь $CH_4 + 4O_2$; *3* — смесь $CH_4 + 8O_2$

В случае пентана была определена [25] зависимость минимальн давления самовоспламенения от состава смеси при различных темпе турах. Из рис. 4 видно, что с повышением температуры минимальное д ление самовоспламенения падает и сдвигается в сторону смесей, богат кислородом. В случае этана при 500° С наименьшее давление самовоспла нения наблюдается для эквимолекулярной смеси этана с кислород с повышением температуры оно сдвигается в сторону стехиометрии [2

Совокупность этих данных служит основанием для утверждения щего закона, характерного для окисления углеводородов: с повышен температуры зависимость скорости реакции от концентрации кислор растет, от концентрации углеводорода падает. Схематически это показ на рис. 5.

Различная зависимость скорости реакции от концентрации кислор и углеводорода при низких и высоких температурах, на первый взгл противоречит общепринятому механизму окисления углеводородов, гласно которому скорость реакции окисления углеводородов в основ зависит от концентрации углеводорода. Поэтому ряд авторов счит что при высоких температурах механизм реакции окисления углеводо дов коренным образом отличается от механизма, характерного для низ температур.

Ванпе [23] предполагает, что, начиная с 600° С, основными реакцион способными частицами окисления углеводорода являются не монора калы, как это принято для низких температур, а бирадикалы типа С и О:. Для образования бирадикалов Ванпе, по аналогии с окислением

ода, предполагает возможным протекание следующего элементарного цесса:

$$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_1} RO^{\cdot} + O: , \qquad (1)$$

езультате которого из одной валентности образуются три.

Это представление, по-видимому, неправильно. Расчет показывает, в случае $CH_3^{\cdot}$ процесс (1) эндотермичен на 27 *ккал** и поэтому он не может курировать при температурах порядка 700° с реакцией:

$$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} ROO^{\cdot}, \qquad (2)$$

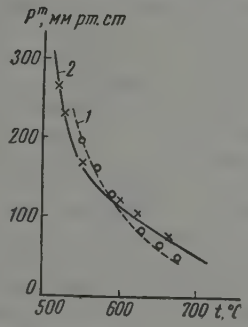


Рис. 3

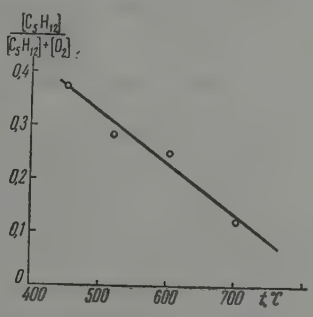


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость минимального давления самовоспламенения этано-воздушных смесей от температуры: *1* — C_2H_6 30%; *2* — C_2H_6 21%

Рис. 4. Зависимость оптимального состава самовоспламенения от температуры

ергия активации которой порядка 2÷4 *ккал* [11], хотя и имеет, по-видимому, маленький стерический фактор (10^{-3}— 10^{-4}). Расчеты показывают, что при 700° С скорость реакции (1) в 10^4 раз меньше скорости реакции

С другой стороны, при температуре порядка 700°С реакция окисления тана протекает с вырожденными разветвлениями [14, 19, 28], тогда как личие процесса (1) приводит к обычному разветвлению.

Фрелинг [29] полагает, что при высоких температурах порядка 700° С леводородные радикалы, прежде чем взаимодействовать с молекулой слорода, разлагаются по С—С связи, что и приводит к изменению механизма реакции с температурой. Эти представления также неверны, так к процессы, приводящие к разрыву С—С связи, по энергетическим причинам при столь низких температурах не смогут конкурировать с процессами присоединения к кислороду.

Попытки Хора и Уолша [19] объяснить эти явления катализом СО же не увенчались успехом.

* Тепловой эффект реакции (1) будет

$$\Delta H = \Delta H_{CH_3O^{\cdot}} + \Delta H_{O:} - \Delta H_{CH_3^{\cdot}};$$

$$\Delta H_{CH_3O^{\cdot}} = -0{,}5 \text{ ккал [26]}; \quad \Delta H_{O:} = 59 \text{ ккал};$$

$$\Delta H_{CH_3^{\cdot}} = 31{,}5 \text{ ккал [27]};$$

$$\Delta H = -0{,}5 + 59 - 31{,}5 = 27 \text{ ккал}.$$

можность образования бирадикала $\ddot{C}H_2$ по реакции $CH_3 + O_2 \rightarrow \ddot{C}H_2 + H\dot{O}_2$ мы рассматриваем, так как, во-первых, тепловой эффект составляет около — 33 *ккал* ппе ошибочно считает — 20 *ккал*, принимая $D(H—O_2) = 60$ *ккал*. На самом деле —O_2) = 47 *ккал* [11]); во-вторых, эта реакция, по-видимому, имеет очень маленький стерический фактор.

Детальное рассмотрение показывает, что возможно рациональ объяснение изменения порядка реакции с температурой в рамках су ствующих механизмов окисления углеводородов. Поэтому нет необхо мости различать механизмы высоко- и низкотемпературного окис ния углеводородов; тем более рассматривать их как нечто сущ венно различное. Действительно, в сложных цепных реакциях, проте ющих в несколько макроскопических стадий и состоящих из многих э ментарных реакций (последовательных и параллельных) ростом температуры наблюдается сильная конкуренция дельных элементарных процессов. С ростом температуры на нают преобладать те элементарные процессы, которые про кают с большей энергией активации и с бо́льшим предэкс ненциальным множителем. В случае элементарных процесс протекающих параллельно, такая конкуренция с темпера рой приводит к изменению направления реакции в цел При одной температуре реакция протекает через одни с бильные промежуточные продукты, а при других темпера рах через другие. Например, в случае окисления углево родов при низких температурах основными стабильны промежуточными продуктами являются гидроперекиси, при более высоких температурах — альдегиды. При п ледовательном протекании элементарных процессов кон ренция с температурой приводит к изменению стационар концентрации активных центров, т. е. к изменению ли тирующих стадий брутто процесса.

Рис. 5. t — температура, n — порядок по кислороду, m — порядок по углеводороду

Окисление углеводородов — сложный цепной проце протекающий в несколько макроскопических стадий с множест параллельных и последовательных элементарных реакций, для котор характерна также конкуренция элементарных процессов с темпера рой.

Конкуренция между двумя параллельными элементарными реакция перекисного радикала:

$$ROO^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} \xrightarrow{k_4} R{\cdot}CHO + R''O^{\cdot}.$$

Сильно влияет на направление и кинетику реакции окисления уг водород. При низких температурах преобладает бимолекулярная ре ция (3), протекающая с меньшей энергией активации, чем мономолекул ная реакция (4), а при высоких температурах в основном протекает ре ция (4).

Наши расчеты показали, что при обычных давлениях (порядка од атмосферы) и составах смесей при температуре порядка 300°С реак (4) протекает в 100 раз быстрее реакции (3)*. Поэтому при окислении леводородов в жидкой фазе и при низких температурах в газовой ф основными стабильными промежуточными продуктами являются гид перекиси [30]. При температурах выше 300°С основными промежуточны продуктами являются альдегиды [31].

Дальнейший рост температуры приводит к конкуренции двух пос довательных элементарных реакций (2) и (4).

Бимолекулярная реакция (2) протекает с энергией активации 2 4 *ккал* и имеет малый стерический фактор ($10^{-3} \div 10^{-4}$) [11]. Поэтому п низких температурах лимитирующей стадией реакции является проц (4), так как протекает намного медленнее процесса (2). В этих услови определяющими в реакции являются радикалы ROO:.

* Для расче а были использованы следующие величины k_3 и k_4: $k_3 = 10^{-1}$ $\times e^{-10\,000/RT}$ *см*³/*сек*; $k_4 = 10^{13} e^{-20\,000/RT}$ *сек*⁻¹ [11].

С ростом температуры мономолекулярная реакция (4), имеющая большую энергию активации, сильно ускоряется. Это приводит к тому, что при высоких температурах лимитирующей стадией становится процесс (2) и ведущими становятся радикалы R˙. Расчеты показывают, что при давлениях около одной атмосферы и обычных составах смеси при температуре около 500°С концентрация радикалов R· в 100 раз больше концентрации радикалов* ROO˙.

Таблица 2

Зависимость максимальной скорости окисления углеводородов от концентрации углеводорода и кислорода при различных температурах

$w_{макс}$	Характеристика процесса
$\sim[RH]$	Жидкая фаза, разветвление на ROOH, гибель ROO˙ квадратичная
$\sim[RH]^2$	Газовая фаза до 300°С, разветвление на ROOH, гибель ROO˙ линейная
$\sim[RH]^2[O_2]$	Газовая фаза около 300°С и выше, разветвление на альдегиде, гибель ROO˙ линейная
$\sim[RH][O_2]$	От 300 до 500°С переходная область, гибель на ROO˙ и R˙
$\sim[RH][O_2]^2$	Выше 500°С, разветвление на альдегиде, гибель R линейная

Конкуренция элементарных процессов, приводящих к изменению направления реакции, и стационарных концентраций активных центров в основном и обуславливает различную зависимость максимальной скорости реакции от концентрации углеводорода и кислорода с изменением температуры.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами зависимости максимальной скорости расходования углеводорода от концентрации углеводорода и кислорода при различных температурных зонах с учетом вышеприведенных конкуренций элементарных процессов.

В расчете принималось, что элементарные реакции вырожденного разветвления протекают по механизму Н. Н. Семенова, т. е. промежуточный продукт, ответственный за вырожденное разветвление, либо разлагается на два радикала (в случае перекисей), либо реагирует с кислородом, давая два радикала (в случае альдегидов).

К сожалению, из обычного механизма окисления углеводородов при разумном учете конкуренции элементарных процессов нам не удалось получить независимость максимальной скорости от концентрации углеводорода. Если к схеме окисления углеводородов добавить элементарные процессы с участием атома водорода:

$$H + O_2 \rightarrow HO + O$$

$$H + RH \rightarrow H_2 + R,$$

то конкуренция между этими элементарными процессами приводит к нулевому и отрицательному порядку по углеводороду.

Таким образом, установленный на опыте факт изменения порядка реакции окисления углеводородов с температурой получает свое рациональное объяснение в рамках обычных представлений о механизме окисления углеводородов.

---

* Для расчета была использована следующая величина k_2: $k_2 = 10^{-14} \times e^{-2000/RT}$ *см³/сек* [11].

Выводы

1. При окислении углеводородов с ростом температуры порядок реакции по кислороду растет, а по углеводороду падает.

2. Изменение порядка реакции с температурой объяснено на основании конкуренции элементарных процессов.

3. На основании существующих механизмов окисления углеводородов выведены зависимости максимальной скорости реакции от концентрации кислорода и углеводорода для различных температурных зон.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
1.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 3, 4, 1933.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934.
3. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М., 1948
4. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy Soc., A152, 354, 1935.
5. R. N. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2296, 1935.
6. В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М., 1952.
7. R. G. W. Norrish, Disc. Faraday Soc., 10, Hydrocarbons, 296, 1951.
8. C. F. Cullis and C. H. Hinshelwood, Disc. Faraday Soc., 2, 111, 117 1947.
9. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., 42, 269, 1946; 43, 297, 305, 1947.
10. М. Б. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнюбкин, Механиз образования холодного пламени бутана, М., 1940.
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционно способности, М., 1954.
12. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Ж. физ. химии, 27, 347, 631, 1953.
13. В. Я. Штерн, Ж. физ. химии, 28, 613, 1954.
14. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян Ж. физ. химии, 30, 798, 1956.
15. M. Vanpée, Ann. mines Belgique, 47, 1053, 1948.
16. Von Meerssche Ann. mines Belgique, 48, 1949
17. R. Fort and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A129, 284, 1930.
18. R. G. W. Norrisch and S. C. Foord, Proc. Roy Soc., A157, 503, 1936
19. D. Hoare and A. D. Walsh, Fifth Symposium of Combustion, N. Y., 1955 стр. 467, 474.
20. R. N. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1836, 1929.
21. D. M. Newitt, J. Chem. Soc., 1656, 1665, 1669, 1937.
22. R. N. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2244, 1938.
23. M. Vanpée and F. Graud, Fifth Symposium of Combustion, N.Y.,1955, стр. 48
24. E. Freling, Thèses, Paris, 1956.
25. P. Dugleux and E. F. Freling, Fifth Symposium of Combustion, N. Y 1955, стр. 491.
26. P. Gray, Fifth Symposium of Combustion, N. Y., 1955, стр. 535.
27. M. Szwarc, Disc. Faraday Soc., 10, Hydrocarbons, 143, 1951.
28. M. Vanpeé and F. Graud, Fuel, 34, 33, 1955.
29. E. Freling et P. Dugleux, C. R., 242, 2462, 1956.
30. D. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова и Н. М. Эман эль, Успехи, химии, 26, 416, 1956.
31. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян Ж. физ. химии, 31, 851, 1957.

ON THE CHANGE OF REACTION ORDER IN THE OXIDATION OF HYDROCARBONS

N. S. Enikolopyan (Moscow)

Summary

On the basis of the author's data and of results found in the literature it h been shown that in the oxidation of hydrocarbons in the gaseous phase the order of t maximum reaction rate with respect to the hydrocarbon falls and with respect to oxyg rises with rise in temperature.

It has been demonstrated that this experimental fact may be interpreted with the framework of modern concepts as to the mechanism of the gaseous phase oxidati of hydrocarbons. The change in the reaction orders with temperature is considered the result of competing consecutive and parallel elementary processes.

The competition of the elementary processes leads to change in the composition the intermediates responsible for the degenerate branching and of the limiting stages the complex chemical process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА*

IV. ВЗРЫВНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЕПЛОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ**

В. В. Ястребов и Н. И. Кобозев

Высокая взрывная чувствительность озона известна уже давно. Дол- время считалось даже, что чистый озон способен взрываться самопро- ольно, при отсутствии каких-либо внешних воздействий. Однако в ьнейшем выяснилось, что озон, тщательно очищенный от загрязнений, особенности органического характера, может неопределенно долго раняться и даже подвергаться таким операциям, как перегонка, пере- ливание, переливание и т. д. Сейчас известно уже довольно большое ло работ, в которых изучены различные физико-химические свойства того жидкого озона.

Недавно появились две работы [2, 3], в которых рассматривается взры- мость озоно-кислородных смесей от действия электрических искр и ра. Количественные данные по взрывной чувствительности были полу- ы только для газовых смесей с содержанием O_3 от 9 до 38 мол. %; оказа- ь, что минимальная энергия искры, необходимая для воспламенения а, быстро повышается при разбавлении озона кислородом. Чувстви- ьность газовых смесей оказалась очень высокой: для взрыва 38 %-ного на была достаточна искра с энергией 10^{-5} *кал*. Количественных данных чувствительности жидких смесей указанным авторам получить не уда- ь из-за неудачного выбора методов исследования. Искровой способ бще неудобен для жидкостей, так как для образования искр прихо- ся пользоваться очень высокими (выше 20 000 V) напряжениями, ко- ые трудно точно измерить. Испытания ударом в той форме, как они водились (удар по стеклянной ампуле с запаянным в ней озоном), не и количественных результатов ввиду плохой воспроизводимости усло- опыта. Удалось лишь установить, что растворы, содержавшие менее мол. % O_3, при этих испытаниях взрывались не всегда.

Взрывная чувствительность чистого озона — жидкого или газообраз- о — не была определена в цитированных работах, так как применяв- ся способы инициирования оказались слишком грубыми. Не удалось же провести сравнение озона по чувствительности с другими взрывча- и веществами, так как для испытания их приняты другие методики. Удобным в лабораторных условиях и в то же время позволяющим учить абсолютные количественные данные является метод определения имальной температуры или энергии, необходимой для взрыва, при циировании взрывчатого вещества при помощи проволок, нагреваемых ктрическим током.

А. Ф. Беляев [4] изучал инициирование взрыва в жидких веществах — хлори- азоте и нитроглицерине — при атмосферном и повышенном давлениях плати- ми нитями толщиной 2—5 μ, погруженными во взрывчатое вещество и нагрева- ми электрическим импульсом, проходящим через нить при разрядке на нее кон-

---

* Предыдущая статья этой серии опубликована в ЖФХ, **31**, 2547, 1957.

** Экспериментальный материал, приводимый в статье, был в основном получен аботе [1].

денсатора. Благодаря сравнительно большому омическому сопротивлению ни энергия конденсатора ($E = CV^2/2$) практически целиком выделялась в них в в джоулева тепла. По данным А. Ф. Беляева энергия, необходимая для взрыва хло стого азота, уменьшается с толщиной нити; в опытах при атмосферном давлении энергия оказалась очень высокой — ее было достаточно для того, чтобы расплав а возможно, и испарить платиновую нить. Нитроглицерин при атмосферном давле взорвать таким способом вообще не удалось. При давлении в 100 *атм* хлорис азот взрывался уже при нагреве нити до температуры ниже 170° С; в случае ме чувствительного нитроглицерина удавалось вызвать только вспышку, но не дето цию, хотя платиновая нить превращалась электрическим током в пар.

В работах Джонса и Стоута [5, 6] исследовалось возбуждение взрыва твер и газообразных взрывчатых смесей нагревающимися электрическим током проволок из различных металлов. Авторы пришли к выводу, что для взрыва исследованных смесей необходимо было нагреть проволочку до определенной температуры, за сящей только от природы взрывчатого вещества и являющейся, таким образом, характеристикой. Для исследованных ими твердых взрывчатых веществ (тетрани резорцинат свинца и смеси на основе бертолетовой соли) температуры инициирова лежали в пределах 380—740° С, для газовых смесей (H_2 + воздух, CH_4 + возду от 2000 до 2300° С.

Экспериментальная часть

Возбуждение взрыва озона нагреваемыми про локами. В нашей работе тепловой импульс сообщался озону при помощи в фрамовой нити, накаливаемой кратковременным импульсом электрического т Схема прибора для получения электрических импульсов показана на рис. 1. Д вочное сопротивление R_0 (21,5 Ω), значительно большее, чем сопротивление и циирущей нити r (около 0,5—1 Ω), в основном определяло силу тока в цепи, поэтому мощность, выделяющаяся в нити на единицу длины, практически не зависела в условиях опытов от ее общей длины.

Сменными частями прибора являются инициирующая нить и конденсатор C. Конденсаторы использовались емкостью 0,7—0,07 μF. Инициирующие нити изготовлялись из вольфрамовых проволок толщиной 19,2; 27,0 и 31,7 μ, с удельным сопротивлением соот-

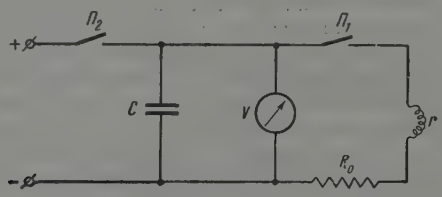


Рис. 1

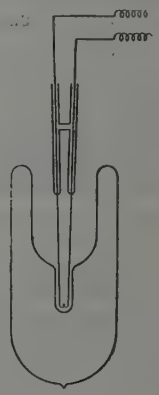


Рис. 2

ветственно 2,02; 1,30 и 0,89 Ω/*см*; небольшой кусок проволоки вставл в концы двух подводящих никелевых трубочек диаметром около 0,5 *мм*, и ко их сплющивались. Никелевые трубочки предварительно впаивались в паралле соединенные между собой стеклянные трубки. К верхним концам никелевых тру присоединялись подводящие провода. Через подготовленную таким образом несколько раз пропускался электрический импульс, в результате чего вольфрам проволока прочно сваривалась с никелем в местах зажима. Такое соединение да возможность избежать искрения и местных перегревов в местах электрического такта.

Взрывы озона проводились в несеребрёных дьюаровских сосудах, имеющих жение в нижней части. Подводящие проводники с инициирующей нитью укре лись таким образом, чтобы нить находилась в самой нижней части сосуда (рис

Для проведения опыта в дьюаровский сосуд заливался раствор озона в кисло (5—7% O_3). По мере выкипания кислорода озон концентрировался и собирался в ниж суженной части сосуда. Дьюаровские сосуды при изготовлении эквакуирова до такой степени, чтобы заливаемая в них порция озона испарялась полностью чение 15—20 мин.

После того как в сосуде оставался концентрированный озон (90—95%), ч нить пропускался электрический импульс и регистрировалось наличие или отс вие взрыва. Если взрыв не происходил (в этом случае наблюдался всплеск жидко

о конденсатор заряжался снова до более высокого напряжения, и опыт повторялся с той же порцией озона. Таким образом в каждом опыте определялась граница взрываемости по начальному напряжению разряжаемого конденсатора.

В опытах по исследованию взрываемости газообразного озона нить укреплялась несколько выше — так, чтобы в момент наклона она находилась над жидкостью в атмосфере испаряющегося концентрированного озона. Существенно отметить, что взрыв газа в этих опытах всегда переходил в жидкую фазу.

Начальное напряжение конденсатора, необходимое для взрыва озона, определялось 10—15 раз и из полученных значений вычислялось среднее. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры прибора	Толщина нитей $\cdot 10^3$ *см* / Емкость конденсатора, μF	3,17		2,70	1,92	
		0,669	0,379	0,379	0,379	0,0775
Возбуждение взрыва в жидкости	Напряжение конденсатора, необходимое для взрыва, *в*	954	1256	887	458	1027
	Энергия конденсатора, *дж*	0,304	0,299	0,149	0,0397	0,0408
Возбуждение взрыва в газе	Напряжение конденсатора, необходимое для взрыва, *в*	768	1048	735	402	885
	Энергия конденсатора, *дж*	0,197	0,208	0,1023	0,0306	0,0303

Для объяснения полученных результатов было предположено, что в наших опытах нить практически мгновенно (время прохождения электрического импульса не превышало 10^{-5} сек.) нагревается до максимальной температуры, определяющейся величиной электрического импульса, после чего она сравнительно медленно отдает свое тепло окружающему озону, что и приводит к взрыву.

При таком адиабатическом нагреве нити ее температуру можно выразить через параметры схемы следующим образом.

Сила тока в цепи:

$$i = -\frac{dQ}{dt} = -C\frac{dV}{dt} = \frac{V}{R},$$

где t — время, Q — заряд конденсатора. По закону Джоуля для тепла dq, выделяющегося в проволоке за время dt, можно записать:

$$dq = 0{,}239 i^2 r dt,$$

откуда для температуры ϑ нити получаем

$$d\vartheta = \frac{dq}{\bar{\eta}} = \frac{1}{\bar{\eta}}\, 0{,}239 i^2 r dt = \frac{0{,}239 V^2 r dt}{\bar{\eta} R^2},$$

где $\bar{\eta}$ — средняя теплоемкость нити, r — сопротивление нити. Подставляя отсюда выражение для dt в первое равенство, получаем

$$-V dV = \frac{\bar{\eta} R}{0{,}239 C r} d\vartheta.$$

Зависимость сопротивления вольфрама от температуры выражается формулой:

$$r = r_0(1 + \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2) = r_0(1 + 5{,}238 \cdot 10^{-3}\vartheta + 0{,}7 \cdot 10^{-6}\vartheta^2).$$

Подставляя это в последнее дифференциальное уравнение, получим

$$VdV = -\frac{\bar{\eta}R_0}{0{,}239\,C}\frac{d\vartheta}{r_0(1+\alpha\vartheta+\beta\vartheta^2)};$$

$$\frac{V_0^2}{2} = \frac{\bar{\eta}_1 R_0}{0{,}239 C r_0}\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\ln\frac{(\delta-\sqrt{\Delta})(\delta_0+\sqrt{\Delta})}{(\delta_0-\sqrt{\Delta})(\delta+\sqrt{\Delta})}.$$

Здесь отношение $\bar{\eta}_1/r_0$ заменено отношением тех же величин, отнесенных к единице длины нити: $\bar{\eta}_1/r_{01}$; обозначения:

$$\delta = \alpha + 2\beta\vartheta;\ \delta_0 = \alpha + 2\beta\vartheta_0;\ \Delta = \alpha^2 - 4\beta;$$

V_0 — начальное напряжение конденсатора, ϑ_0 и ϑ — начальная и конечная температуры нити.

Начальная энергия заряженного конденсатора, соответствующая напряжению V_0, равна

$$E = \frac{CV_0^2}{2} = \frac{\bar{\eta}_1 R_0}{0{,}239 r_{01}}\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\ln\frac{(\delta-\sqrt{\Delta})(\delta_0+\sqrt{\Delta})}{(\delta_0-\sqrt{\Delta})(\delta+\sqrt{\Delta})} \quad (1)$$

или в общем виде:

$$E = Kf(\vartheta),$$

где коэффициент K зависит от толщины проволоки, f — функция температуры.

Из этого равенства видно, что для адиабатического нагрева нитей одного диаметра до одной и той же температуры необходима одна и та же энергия зарядки конденсатора, независимо от его емкости. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что для нитей толщиной 31,7 и 19,2 μ это выполняется весьма точно.

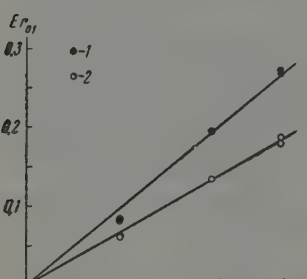


Рис. 3

Как уже говорилось, сопротивление нити практически не влияет на силу тока в цепи прибора, поэтому энергия, выделяемая в нити на единицу длины, пропорциональна ее сопротивлению и может быть выражена в условных единицах произведением Er_{01}. Это видно также из уравнения (1), которое для данного случая можно переписать так:

$$Er_{01} = K'f(\vartheta)\,s, \quad (2)$$

где s — площадь поперечного сечения нити.

Значения Er_{01} для границ взрываемости, приведенные на рис. 3 для разных нитей в зависимости от площади поперечного сечения s, удовлетворительно ложатся на прямые линии (*1* — для жидкости и *2* — для газа), проведенные из начала координат, что указывает на постоянство температуры и в этом случае.

Правильность предположения об адиабатичности нагрева нитей была проверена следующим образом. Для нити толщиной 19,2 μ (самая тонкая) были проведены опыты по накаливанию от комнатной температуры до 850°C путем пропускания электрических импульсов от того же прибора. Температура нити оценивалась путем сравнения ее с накаленной нитью оптического пирометра. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что при емкостях конденсатора ниже 1 μF для такого нагрева нити необходимо одно и то же количество энергии, т. е. теплопотери практически отсутствуют, и процесс нагрева можно считать адиабатическим.

Эти опыты были использованы также для вычисления K' из формулы (2), а затем температуры нитей в основных опытах. Так как ϑ не может быть выражено из уравнения (1) в явном виде, расчет температуры проводился методом подбора.

Для подрыва жидкого озона температура нити согласно этому расчету должна быть равна 210—220°, для подрыва газообразного озона — около 100° С.

Значение температурной границы взрываемости для газообразного озона, найденное нами, находится в согласии с данными Ризенфельда и

Таблица 2

C, μF	V, в	E, дж
0,0873	980	0,0419
0,235	597	0,0418
0,472	421	0,0418
0,940	299	0,0420
1,034	286	0,0423
1,42	245	0,0427
1,89	215	0,0437
2,35	198	0,0461
4,76	146	0,0507

Таблица 3

Металл	Отсутствие взрыва, °С	Детонация жидкости, °С
Алюминий	150	195
»	130	150
Железо	173	183
»	145	153
»	150	163
Бронза	123	139
»	127	141

Засмута, в работе которых [7], посвященной термическому и фотохимическому разложению газообразного озона, имеется указание на то, что концентрированный озон взрывается при нагреве до 90—100° С».

Взрывы капель озона на нагретых поверхностях. Опыты, описанные выше, проводились с проволоками из одного материала — вольфрама. Интересно было установить температурную границу взрываемости озона и для других металлов с тем, чтобы выяснить, играют ли заметную роль могущие иметь место каталитические эффекты, ускоряющие разложение озона в присутствии нагретой металлической поверхности, или химическое взаимодействие озона с металлом. Приближенные определения были проведены более простым способом: капли концентрированного озона весом в несколько сотых грамма бросались с высоты 20—30 *см* на поверхность массивных, нагретых до известной температуры, блоков из различных металлов, и регистрировалось наличие или отсутствие взрыва*. Поверхность блоков очищалась от окислов, тщательно обезжиривалась и промывалась. Озон для опыта получался концентрированием кислородного раствора в отдельной металлической чашке, образовавшаяся капля выбрасывалась на поверхность блока поворотом чашки при помощи манипулятора.

В табл. 3 для каждой серии опытов приведены только крайние температуры: полного отсутствия взрыва и отчетливой детонации жидкости, приводящей к повреждению металлической поверхности блока. Нужно отметить, что в этих опытах наблюдались и промежуточные эффекты, за счет которых температуру инициирования взрыва не удалось определить точнее.

При падении капель озона на нагретую поверхность наблюдались следующие явления:

1) отсутствие взрыва или вспышки, капля разбрызгивается и скатывается с поверхности;

2) мгновенное испарение всей капли; слабые вспышки в небольших объемах газа около поверхности блока;

* Аналогичная методика принята для твердых инициирующих взрывчатых веществ [8].

3) мгновенное испарение капли и вспышка всего объема газа, сопровож дающаяся ярким и большим пламенем; звук — от слабого хлопка до рез кого удара;

4) пламя, снова локализованное — в виде узких дуговых полосок на некотором расстоянии от места испарения капли; очень сильный и резкий звук; поверхность чашки остается не поврежденной; возможно, имеет мес то детонация в газовой фазе;

5) детонация в жидкой фазе; поверхность блока выщерблена в одном или нескольких местах.

Однако, даже рассматривая крайние температуры, видим, что они не выходят за пределы 100—200°С, что, учитывая относительную грубость метода, хорошо согласуется с опытами по инициированию нагретыми нитями.

Обсуждение результатов

Полученные результаты прежде всего свидетельствуют о необычно низком значении температурной границы при подрыве концентрированного озона (100° для газообразного и 210—220° для жидкого озона). Жидкий озон по взрывной чувствительности значительно превосходит даже такие чув ствительные вещества, как нитроглицерин и хлористый азот [4].

Легкость термического подрыва концентрированного озона говорит в пользу определяющей роли тепловых факторов во всех случаях инициирования различного рода воздействиями (например, при ударе, трении и т. д.). Температурная граница взрываемости, сохраняющая постоянство в широких пределах, не зависит, по-видимому, во многих случаях от каких-либо каталитических и химических эффектов.

Из полученных результатов вытекает далее, что газообразный озон инициируется значительно легче, чем жидкий. Это позволяет принять, что во всех случаях взрыва озона от различных воздействий инициирования происходит именно в газовой фазе, присутствующей наряду с жидкой или возникающей в самом процессе воздействия на жидкий озон, после чего взрыв распространяется и на жидкую фазу. Таким образом, возбуждение взрыва жидкого озона слагается из трех последовательных процессов: испарения некоторого количества жидкости, взрыва образовавшегося газа, передачи взрыва в жидкость.

При инициировании нагретыми нитями их тепловая энергия расходуется вначале на испарение жидкости, после чего нить должна еще иметь температуру не ниже 100°, для того чтобы был возможен подрыв газа. Пользуясь такой схемой процесса инициирования, можно оценить количество испаряемой жидкости при охлаждении нитей от 210—220 до 100°С. Теплота испарения озона — около 3 *ккал/моль* [9]. Проволочки, использованные в наших опытах, при изменении температуры в указанных пределах выделяют тепло, достаточное для испарения $2—3 \cdot 10^{-7}$ молей жидкого озона на 1 *см* своей длины, что соответствует образованию вокруг них газовой оболочки радиусом 0,3—0,4 *мм*. С другой стороны, известно, что распространение взрыва в газах в достаточно узких трубках становится невозможным в результате охлаждающего действия стенок. Толщина слоя газа, на которой влияние стенки становится мало заметным, для обычных пламен также имеет величину порядка 0,3—0,4 *мм* [10]. Близость этих величин показывает, что затрата части тепла, заключенного в проволочке, на испарение жидкого озона обуславливается, по-видимому, необходимостью создания слоя газа, способного к взрыву, роль «охлаждающей стенки» выполняет в этом случае окружающий жидкий озон.

Выводы

1. Исследовано инициирование концентрированного жидкого и газообразного озона нагреваемыми электрическим током вольфрамовыми нитями; для опытов использована методика, позволяющая точно задавать

пературу нагрева нитей. Установлено, что жидкий озон взрывается мгновенном нагреве нитей до 210—220°, газообразный — при нагреве 100° С, независимо от их толщины.

Показано, что концентрированный озон является наиболее чувствитель- к тепловым воздействиям из всех изученных с этой точки зрения ких взрывчатых веществ, даже таких, как нитроглицерин и хлористый г.

2. Исследована взрываемость капель концентрированного озона наретых металлических поверхностях. Установлено, что взрывы озона, висимо от природы металла, происходят при температурах поверх- тей, лежащих в пределах 100—200° С, что согласуется с опытами по циированию нагретыми нитями и указывает на отсутствие существен- о влияния природы металла при тепловом инициировании взрыва на.

3. Показано, что процесс инициирования взрыва в жидком озоне теп- ыми воздействиями слагается из трех стадий: частичное испарение кости; взрыв образовавшегося газа; передача взрыва в жидкость. Разница в температурах инициирования жидкого и газообразного озо- объясняется с этой точки зрения необходимостью дополнительной за- ты тепла на испарение жидкости.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Ястребов, Диссертация, МГУ, 1953.
G. A. Cook, E. Spadinger, A. D. Kiffer, C. V. Klump, Industr. and Engng. Chem., 48, 736, 1956.
G. M. Platz, C. K. Hersh, Industr. and Engng. Chem., 48, 742, 1956.
А. Ф. Беляев, Докл. АН СССР, 18, 267, 1938.
E. Jones, Proc. Roy. Soc., 198, 523, 1948.
Г. П. Стоут, Э. Джонс, Статья в сборнике «Вопросы горения», т. 2, 1953, стр. 29.
E. H. Riesenfeld, E. Wassmuth, Z. phys. Chem., B8, 314, 1930.
Н. А. Соколов, Курс теории взрывчатых веществ, ОНТИ, 1937.
A. L. Spangenberg, Z. phys. Chem., 119, 419, 1926.
В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИЛ, 1952.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

. THE EXPLOSIBILITY OF CONCENTRATED OZONE UNDER THE INFLUENCE OF HEAT

V. V. Yastrebov and *N. I. Kobozev* (*Moscow*)

Summary

The initiation of concentrated liquid and gaseous ozone by electrically heated tungs- filaments has been investigated using a procedure allowing the desired temperature he filament to be accurately established. Liquid ozone has been found to explode on instantaneous heating of the filament to 210—220°, gaseous on heating to 100°C, pendent of the filament thickness.

Concentrated ozone is the most sensitive to the action of heat of all the liquid ex- ives investigated from this viewpoint, even such as nitroglycerine and nitrogen ride.

The explosibility of concentrated ozone droplets on heated metallic surfaces has been lied. It has been found that independent of the nature of the metal ozone explodes urface temperatures lying within the limits of 100—200°C, which is in agreement the experiments on the initiation by heated filaments and points out to the absence ny significant effect of the nature of the metal in the thermal initiation of ozone losion.

The process of initiation of an explosion in liquid ozone has been shown to consist hree stages: the partial vaporization of the liquid, the explosion of the gas formed and transmission of the explosion to the liquid.

The difference in the initiation temperatures of liquid and gaseous ozone is explained this standpoint by the necessity of additional heat expenditure for the vaporization the liquid.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 Л

О МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

II. ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРОВ И ИНГИБИТОРОВ ЦЕПНЫХ РАДИКАЛЬН ПРОЦЕССОВ

Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина и Г. Л. Слонимский

В первой статье [1] было отмечено влияние веществ, образующих свободные радикалы или реагирующих с ними, на развитие механо-хими ских процессов при вальцевании полимеров, открывающее возможно регулировки свойств полимерных материалов, подвергаемых механичес переработке. В данной статье излагаются некоторые результаты изуче изменений пластоэластических свойств при вальцевании каучуков с доб кой разных ингибиторов и инициаторов, а также изменений выносливо резин при многократных деформациях в зависимости от типа введен добавки.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Основным об том исследования был выбран технический бутадиен-стирольный кау (СКС-30А). Для сравнения также проведены опыты на натуральном к чуке (НК). В качестве добавок *, являющихся ингибиторами и инициато ми процессов полимеризации, были выбраны **: 1) перекись бензо (ПБ), 2) диоксидифенилдисульфид (ДОКС), 3) динитрил азоизомасля кислоты (ДНИЗ), 4) ди-*трет*-бутилгидрохинон (ДТБГХ), 5) три-*тр* бутилфенол (ТТБФ), 6) полиэтиленполиамин (ПЭПА), 7) дипроксид (Д 8) сантовар «О»(СО), 9) хлорированный парафин (ХП), 10) бензохинон (Б 11) гидрохинон (ГХ), 12) хингидрон (ХГ), 13) ацетонанил (АА), 14) динафтилдисульфид (ДНДС). Добавки вводились в процессе вальцева на холодных вальцах.

Вальцевание велось на рифайнер-вальцах размером 405 × 146 *мм*, с фрикц 1 : 1,22. Каучуки с добавками вальцевались на холодных вальцах в течение на воздухе, при температуре смеси 20—30° С. Затем на пластометре Гудрича [2] нивалось развитие деформации во времени, при 20 С, под действием напряжения 1 *к* и при последующей разгрузке.

Кроме того, по стандартным рецептам готовились резины из этих же смесе испытывались на утомление. Для бутадиен-стирольных каучуков использова рецептура с 50 вес. частями канальной сажи и вулканизующей группой — альтак дифенилгуанидином и серой. Сырые смеси вулканизовались обычным способом 143° С за 80—100 мин.

Усталостная прочность определялась при многократном растяжении обра в форме лопаток с амплитудой деформации 150% и частотой 250 цикл./мин. (при 20 Ходимость образцов оценивалась до разрушения (в часах).

Аналогичный цикл работ был проведен и с натуральным каучуком. Вследс различной химической природы бутадиен-стирольного и натурального каучука них применялись несколько отличные режимы вальцевания и вулканизации, а та другая рецептура смесей. Так, в отличие от СКС-30А, длительность введе добавок на вальцах в натуральный каучук была всего 5 мин. Такое малое время в

---

* Авторы глубоко благодарны чл.-корр. АН СССР Б. А. Долгоплоску за цен советы в выборе добавок, а также за помощь в их получении.

** В дальнейшем изложении будут применяться сокращенные названия доба или их порядковые номера, приведенные в этом перечне.

вания для натурального каучука обусловлено быстрым падением пластичности смесей до значений примерно сопоставимых с бутадиен-стирольным каучуком. вины из натурального каучука готовились без сажи, с вулканизующими агентами ой и каптаксом. Условия утомления для резин из СКС-30А и НК были ана-чными.

Влияние добавок при вальцевании. Изменение свой-в вследствие введения активных добавок при вальцевании представлено рис. 1 и 2 для ПБ, ДОКС и ДНИЗ при дозировках 1 и 10 вес. частей на 0 вес. частей каучука.

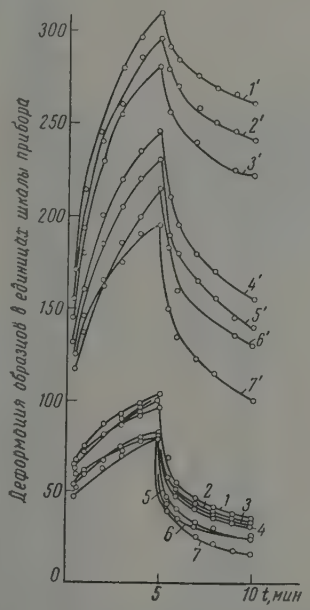


Рис. 1

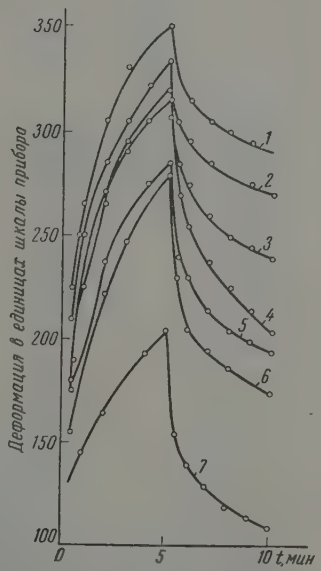


Рис. 2

Рис. 1. Развитие деформации СКС-30А при воздействии постоянного напряжения (1 *кг/см*²) в течение 5 мин. и после разгрузки: *1* — 1 вес. часть ПБ; *2* — без добавки; *3* — 10 вес. частей ДНИЗ; *4* — 1 вес. часть ДНИЗ; *5* — 1 вес. часть ДОКС; *6* — 10 вес. частей ДОКС; *7* — 10 вес. частей ПБ (вальцевание 5 мин; *1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'*, *6'*, *7'* — то же после 60-минутного вальцевания)

Рис. 2. Развитие деформации НК при воздействии постоянного напряжения (1 *кг/см*²) в течение 5 мин. и после разгрузки: *1* — 1 вес. часть ДНИЗ; *2* — без добавки; *3* — 1 вес. часть ДОКС; *4* — 1 вес. часть ПБ; *5* — 10 вес. частей ДОКС; *6* — 10 вес. частей ПБ; *7* — 10 вес. частей ДНИЗ

Особенно сильное воздействие на СКС-30А обнаруживается при вве-ении ПБ. Интересно, что при изменении дозировки добавки можно полу-ить прямо противоположные эффекты (рис. 1). Характерно, что увели-ение времени вальцевания резко увеличивает влияние добавки на свой-ва (рис. 1). В случае натурального каучука наиболее сильнодействующей обавкой оказался ДНИЗ. По характеру и степени воздействия он анало-ичен ПБ в случае СКС-30А. Наряду с этими добавками из общего числа спытанных нами добавок следует отметить сильное изменение свойств ырых смесей при введении ПЭПА, заметно повышающего жесткость поли-ера. Ди-*трет*-бутилгидрохинон и другие хиноны, как правило, незна-ительно изменяли свойства сырых смесей, но зато весьма существенно лияли на утомление образцов соответствующих резин.

Влияние добавок при утомлении. Особенно по зательным с точки зрения влияния веществ, ингибирующих и инициир щих свободные радикалы, на свойства полимеров является процесс утом ния. В этом случае все без исключения испытанные добавки измен усталостную прочность резин. На рис. 3 приведены данные по ходимо

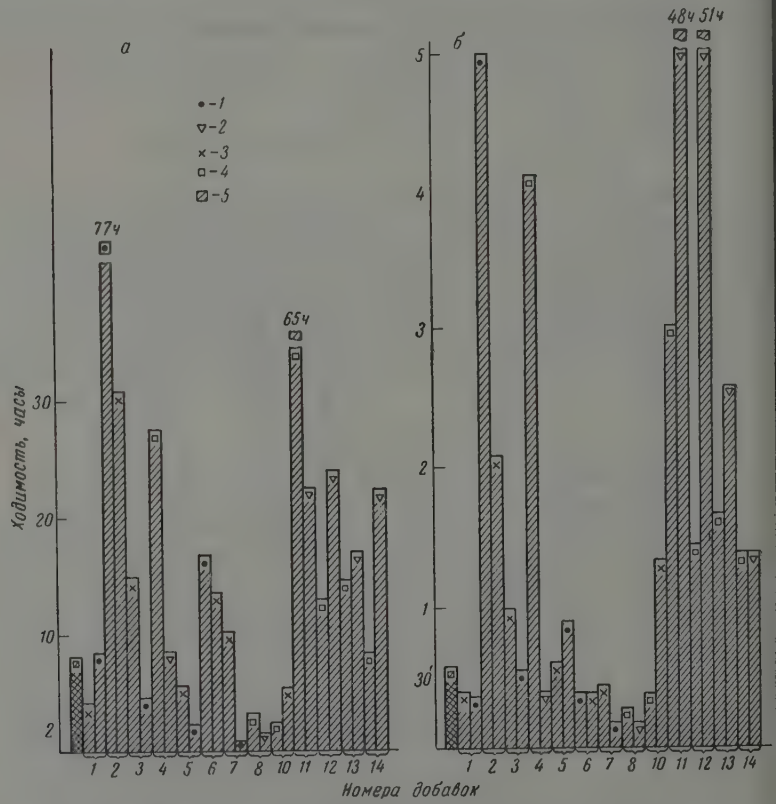


Рис. 3. Усталостная прочность резин из СКС-30А при введении различных добавок: *а* — при 20° и *б* — при 100°С; *1* — 10 вес. частей добавки; *2* — 3 вес. части; *3* — 1 вес. часть; *4* — 0,3 вес. части; 5 — без добавки

образцов вулканизатов из СКС-30А с различными добавками (при 20 100° С). Добавки ДТБТХ, ПЭПА, ДОКС, ГХ, ХГ, АА заметно увеличива усталостную прочность образцов резин из СКС-30А, в то время как П ТТБФ ее уменьшают.

Изменения усталостной прочности для резин из натурального ка чука при введении добавок даны на рис. 4. Несмотря на весьма резк изменения выносливости для резин из натурального каучука при вве нии ДНИЗ, ПБ (при больших дозировках), общая картина изменений п утомлении более сглаженная, чем в случае СКС-30А.

По результатам утомления особенно наглядно можно судить о влиян концентрации вводимых добавок и режимов вальцевания при изготовл нии смесей. Так, например, при общей тенденции к увеличению ходимос образцов резин с ДТБГХ только дозировки 0,3—0,7 вес. частей да заметное повышение усталостной прочности в 1,5—2 раза (рис. 5). Ин ресно отметить, что даже такие небольшие дозировки, как 0,1 вес. час

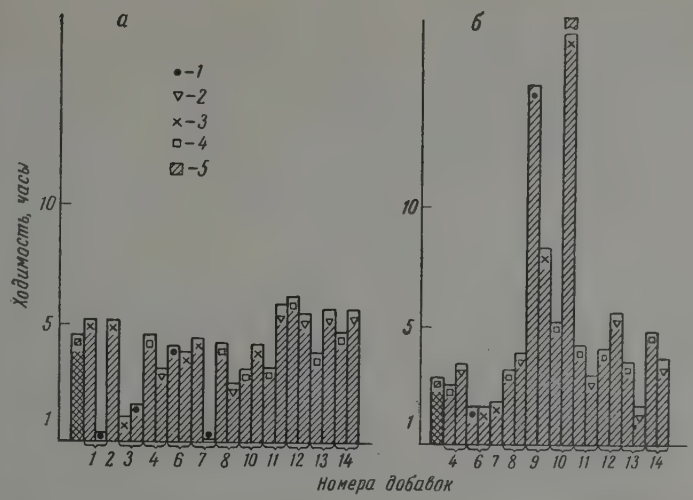


Рис. 4. Усталостная прочность резин из НК при введении различных добавок: *а* — при 20° и *б* — при 100°С; *1* — 10 вес. частей добавки; *2* — 3 вес. части; *3* — 1 вес. часть; *4* — 0,3 вес. части и *5* — без добавки

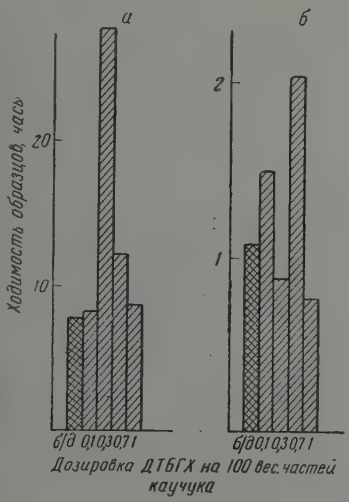


Рис. 5

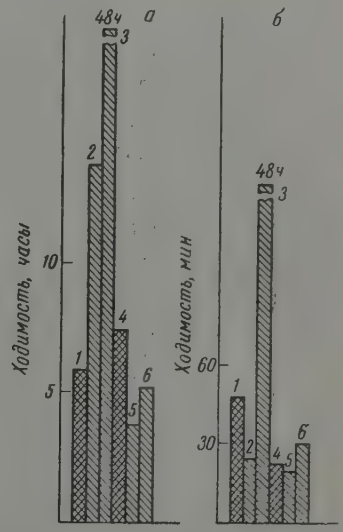


Рис. 6

Рис. 5. Усталостная прочность резин из СКС-30А с добавкой ДТБГХ: *а* — при 20° и *б* — при 100°С; *б/д* — без добавки

Рис. 6. Усталостная прочность резин из СКС-30А с добавкой ПЭПА: *а* — при 20° и *б* — при 100°С; *1* — без добавки; *2* — 0,3% ПЭПА; *3* — 1% ПЭПА; *4* — без добавки; *5* — 0,3% ПЭПА; *6* — 1% ПЭПА; *1*, *2*, *3* — холодное вальцевание; *4*, *5*, *6* — горячее вальцевание

ДТБГХ на 100 вес. частей каучука оказывают влияние на ходимость об
цов при 100° С.

Аналогичные результаы по повышению усталостной прочности ре
из СКС-30А были получены при добавке в смесь малых дозировок ПЭ
Введение ПЭПА проводилось как на холодных (20—25° С), так и на горя
вальцах (80—90° С). Как видно из рис. 6, вулканизаты горячего и хо
ного вальцевания без добавок (заштрихованные столбцы) меньше от
чаются по свойствам друг от друга, чем вулканизаты с добавкой ПЭ
Наиболее существенное увеличение усталостной прочности было получ
при дозировках ПЭПА, не превышающих 1 вес. части на 100 вес. час
каучука, в условиях холодного вальцевания. Таким образом, получен
данные указывают на существенное влияние инициирующих и ингибир
щих добавок на каучуки и резины, подвергаемые различным механи
ким воздействиям (вальцевание каучуков, утомление резин).

В связи с изложенными выше результатами были проведены наблю
ния за развитием механо-химических процессов в вулканизатах кау
ков при утомлении их в особо тяжелых динамических условиях. Для ут
ления резины использовался прибор типа Мартенс—Шоба [2], где м
сивные образцы подвергаются интенсивному воздействию больших нап
жений, обуславливающих сложные динамические деформации рези
сопровождающиеся развитием в центре образца высоких темпера
(до 200° С). В зависимости от интенсивности механического воздейст
наблюдаются два вида разрушения образцов. При воздействии боль
напряжений образцы разрушаются уже в первые минуты утомлен
Разрушение имеет характер взрыва; образец разлетается на осколк
предварительным образованием полости и с выделением дыма. При
действии меньших напряжений образцы могут выносливо работать
нескольких суток и разрушаются вследствие накопления структур
изменений, приводящих сначала к устойчивому изменению формы об
цов и повышению жесткости резины, а затем к возникновению трещи
наконец, к разрушению. Учитывая большие величины напряжений,
следованию были подвергнуты жесткие, сильно наполненные неактив
сажей вулканизаты натрий-бутадиенового и бутадиен-метилстироль
синтетических каучуков.

При этом обнаружилось (таблица), что резина из бутадиен-метил
рольного каучука, близкая по многим свойствам к резине из натрий-б
диенового каучука, несмотря на более высокое теплообразование, и
значительно большую выносливость при одинаковых механических
действиях, не вызывающих мгновенного разрушения. Таким образом,
носливость резин не связана непосредственно с величиной их внутрен
трения. В соответствии с этим находится и то, что для развития вз
ного типа разрушения резины из бутадиен-метилстирольного кауч
требуется воздействие значительно больших сил, чем в случае резин
натрий-бутадиенового каучука. Введение в резины инициаторов, на
мер динитрила азоизомасляной кислоты, катастрофически ускоряет ра
шение образцов в случае резины из натрий-бутадиенового каучука, но м
существенно влияет на резину из бутадиен-метилстирольного каучука
то же время введение ингибиторов, например бензохинона и ДТБ
увеличивает выносливость образцов обоих типов резин (см. таблицу

Таким образом разрушение резин при утомлении является типич
механо-химическим процессом, состоящим в механическом разрыве
ных молекул на свободные радикалы и дальнейшем развитии вторич
химических процессов, инициированных этими радикалами. Измен
свойств резин, вызванное именно этими вторичными процессами, и
водит к их разрушению. Поэтому различная химическая природа сво
ных радикалов, определяемая химическим строением исходных ка
ков (т. е. типом каучука), существенно влияет на степень выносливо
полученных из этих каучуков резин. Ясно также, что введение в рез

	Наименование добавки						
	Без добавки	ДНИЗ				ДТБГХ	БХ
	Дозировка добавки в каучук, вес. %						
	—	0,1	1	2	5	0,3	0,5
	Выносливость в минутах						
чук натрий-бутади-овый	1300	2	0,3	0,1	—	2500	2200
чук бутадиен-метил-ирольный	5400	5100	720	От 660 до 15	2	—	9200

циаторов и ингибиторов цепных радикальных процессов должно рез-изменять ход механо-химических процессов при механическом утомле-: резин, что и наблюдалось нами (см. таблицу).

Поскольку образование свободных радикалов путем разрыва молекул ь необратимый процесс, то он в известной степени связан с внутренним нием резин, т. е. с теплообразованием. Однако утомление резин состоит только в образовании свободных радикалов, но и в развитии цепных про-сов. Последние не находятся в прямой связи с теплообразованием, и тому общей прямой связи между теплообразованием и утомлением не ществует, что и было показано выше. Кроме того, наличие в резине ибиторов или инициаторов, естественно, может резко менять кинетику оцесса утомления, не влияя практически на теплообразование.

Выводы

1. Показано существенное влияние ингибиторов и инициаторов цепных цикальных процессов на изменение свойств каучуков при вальцевании, акже на выносливость резин при утомлении. Это доказывает механо-мический механизм процессов переработки полимеров и утомления сокоэластичных материалов (например, резин). В основе этих процес-лежит акт механического разрыва химических связей с образованием ободных радикалов, инициирующих вторичные цепные процессы.

2. Показана возможность регулирования свойств полимеров в процес-их технической переработки, а также повышения выносливости резин и многократных деформациях путем введения небольших количеств ак-вных по отношению к свободным радикалам добавок.

Научно-исследовательский институт шинной промышленности
Москва

Поступила
8.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

Г. Л. Слонимский и Е. В. Резцова, Ж. физ. химии, 33, 480, 1959.
Г. Ш. Израелит, Механические испытания резины и каучуков, Госхимиз-дат, М., 1949.

MECHANO-CHEMICAL PHENOMENA IN POLYMERS

II. THE EFFECT OF INITIATORS AND INHIBITORS OF RADICAL CHAIN PROCESSES

E. V. Reztsova, B. G. Lipkina and *G. L. Slonimskiĭ* (*Moscow*)

Summary

A significant effect has been shown of inhibitors and initiators of radical chain pro-ses on the properties of raw rubbers during mastication and on the fatigue resistance rubbers. This bears evidence of the mechano-chemical mechanism of the processing of ymers and of the fatigue of high elastic materials, for instance rubbers. Underlying se processes is the act of the mechanical rupture of chemical bonds with the formation free radicals, initiating secondary chain processes.

The possibility has been shown of controlling the properties of polymers during ir processing, as well as of increasing the resistance of rubbers on repeated defo-tions by the addition of small quantities of agents active with respect to free radicals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТ ПРОПИЛЕНА

Я. З. Казавчинский и В. А. Загорученко

Уравнение состояния для пропилена составлено по ранее описан методике [1] и в безразмерных координатах имеет вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \beta\phi,$$

где σ — безразмерный комплекс, равный $pv/RT_к$; α_0, α_1, β — элементарн функции уравнения, зависящие от приведенной плотности $\omega = v_к$ ϕ — элементарная функция, зависящая только от приведенной темпе туры $\tau = T/T_к$.

Из анализа опытных p, v, T данных Михельса и Вассенаара [Вогена и Грейвса [3] и Марчмана с соавторами [4, 5] нами установле что температурная функция для пропилена с достаточной степенью т ности может быть представлена в виде:

$$\phi = \frac{1}{\tau^3}.$$

Далее, располагая в координатах σ, ω уравнениями трех изоте (по числу объемных элементарных функций α_0, α_1, β) и имея анали ческое выражение для ϕ, можно весьма просто получить аналитическ путем выражения для α_0, α_1 и β.

При составлении уравнения состояния для пропилена были испол зованы уравнения изотерм, найденные Михельсом [2] для 100, 125, 150° пересчитанные нами в безразмерные единицы. При этом значение кр тической температуры: $t_к = 91{,}9°C$, принято нами по данным Россини [критическая плотность и критическое давление найдены путем исслед вания изохорных сечений опытных p, v, T данных Михельса [2], раб ты которого, как известно, отличаются высокой точностью. Была обн ружена прямолинейная изохора при плотности $d_A = 108{,}84$ едини Амага (что соответствует 0,2081 *г/см*³). А так как у подавляющего чи ла реальных газов, в том числе у этана, пропана, изобутана, неопе тана, критическая изохора — прямая линия, то и у пропилена значен плотности, соответствующее прямолинейной изохоре, принято в качест критического. Это было использовано для вычисления $p_к$, которое ок залось равным 45,60 *атм*, что фактически совпадает со значени 45,61 *атм*, найденным Марчманом [5].

При принятых значениях критических параметров, критическое чис

$$k = \frac{p_к v_к}{RT_к} = 0{,}30829.$$

Используя уравнения изотерм и произведя необходимые операции соответствии с методикой, изложенной в упомянутой работе [1], нам найдены выражения для элементарных функций уравнения (1):

$$\begin{aligned}
\alpha_0 = &-1{,}606073\,\omega - 1{,}117667\,\omega^2 + 9{,}700514\,\omega^3 + 19{,}823288\,\omega^4 + \\
&+ 17{,}507010\,\omega^5 - 7{,}756692\,\omega^6 + 1{,}700014\,\omega^7 - 0{,}146421\,\omega^8;\\
\alpha_1 = &1 + 0{,}693540\,\omega + 1{,}062298\,\omega^2 - 6{,}796533\,\omega^3 + 13{,}561286\,\omega^4 - \\
&- 11{,}870716\,\omega^5 + 5{,}252110\,\omega^6 - 1{,}150251\,\omega^7 + 0{,}099073\,\omega^8;\\
\beta = &-0{,}203874\,\omega + 0{,}511331\,\omega^2 - 3{,}128434\,\omega^3 + 6{,}871266\,\omega^4 - \\
&- 6{,}322385\,\omega^5 + 2{,}841779\,\omega^6 - 0{,}623130\,\omega^7 + 0{,}053447\,\omega^8.
\end{aligned}$$

Предлагаемое уравнение состояния для пропилена при найденных ражениях для α_0, α_1 и β с высокой точностью передает термические свой-а не только при 100, 125 и 150° С, данные которых положены в основу тавления уравнения, но допускает также широкую экстраполяцию бласть высоких и низких температур. Так, например, проведенное со-ставление опытных и вычисленных значений σ показало хорошее совпа-ние как со стороны газа ($\omega<1$), так и со стороны жидкости ($\omega>1$). При 50, 75° С средние отклонения между опытными и вычисленными зна-ниями составляют соответственно 0,080, 0,073 и 0,055%; максимальные клонения при этом не превышают 0,18%. Интересно отметить, что в ряде учаев при докритических температурах со стороны жидкости ($\tau<1$, >1) уравнение состояния лучше удовлетворяет опытным данным Михель-нежели специально составленные им уравнения изотерм для этих тем-ратур. Например, при 88,2° С среднее отклонение между опытными зна-ниями σ и расчетными по уравнению состояния составляет 0,32%, а жду опытными и расчетными значениями по уравнению, составленному хельсом, только для этой температуры в интервале $\omega = 1{,}5 \div 3{,}1$, состав-ет 0,41%.

Уравнение состояния полностью удовлетворяет критической точке ри $\tau = 1$ и $\omega = 1$, $\sigma_к = 0{,}30829$), производной в критической точке с точ-стью 1,25% ($\sigma_к' = -0{,}3121 = -1{,}0125\,k$) и удовлетворяет также кривой сыщения. Проведенное в таблице сопоставление термических величин кривой насыщения по данным [4] с расчетными значениями по уравне-ю состояния показало, что во всем диапазоне изменения плотностей $= 0 - 2{,}5$ погрешность δ между табличными и расчетными значениями ельных объемов v на пограничных кривых не превышает 1%; при плот-сти $\omega = 2{,}6$ расхождение достигает 4%. Поэтому уравнением состояния я пропилена можно пользоваться на кривой насыщения только до $= 2{,}5$.

Сравнение значений удельных объемов на кривой насыщения, найденных по уравнению состояния (1) с табличными данными Марчмана [4]

t, °С	p, *атм*	v', *л/кг*		δ, %	v'', *л/кг*		δ, %
		[4]	(1)		[4]	(1)	
—47,70	1,000				6,774	6,768	—0,089
—40,00	1,401				4,959	4,955	0,081
—28,89	2,187				3,284	3,271	0,396
—12,22	3,932				1,885	1,881	0,212
— 1,11	5,575	1,820	1,788	1,76	1,343	1,345	—0,149
10,00	7,685	1,880	1,859	1,13	0,976	0,981	—0,512
26,67	11,888	1,980	1,973	0,379	0,624	0,629	—0,801
37,78	15,486	2,062	2,060	0,097	0,472	0,475	—0,636
48,89	19,814	2,165	2,163	0,092	0,360	0,360	0
60,00	24,978	2,310	2,296	0,606	0,274	0,274	0
76,67	34,547	2,620	2,615	0,191	0,170	0,169	—0,588
87,78	42,385	3,110	3,110	0	0,106	0,105	—0,943

Были сопоставлены также значения σ, рассчитанные по уравнению со-тояния, с опытными значениями Вогена и Грейвса [3] при 250° С; среднее клонение составляет 0,161%, максимальное отклонение при этом достига-0,48% (в последней экспериментальной точке). Этим подтверждается спра-едливость предлагаемого уравнения также и для области высоких темпе-атур.

С целью проверки уравнения состояния по калорическим данным ыли рассчитаны значения $U - U_0$ и $C_v - C_{v\infty}$, которые сравнивались значением, найденными [2]. Расчеты показали, что среднее расхож-

дение по $U - U_0$ в интервале 100—150°С составляет 0,05—0,42%, в время как по $C_v - C_{v\infty}$ достигает 25%. Отмеченные расхождения $C_v - C_{v\infty}$ объясняются, по-видимому, неточностью данных, найденн Михельсом, так как для нахождения калорических величин он поль вался графическим методом нахождения первой и второй производн по температуре $(\partial p/\partial T)_v$ и $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$, что не обеспечивает необходим точности. Неточностью принятого Михельсом метода объясняется так и тот факт, что расхождение по внутренней энергии, при определен которой используется только первая производная $(\partial p/\partial T)_v$ оказывает меньше, чем по теплоемкости $C_v - C_{v\infty}$, где используется вторая про водная $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$. Интересно отметить, что наименьшие расхожден получаются в середине температурного интервала, между тем как на большие расхождения — на концах температурного интервала, что, есте венно, обусловлено также графическим дифференцированием.

Выводы

1. Полученное уравнение состояния для пропилена справедливо п всех практически необходимых температурах в области изменения пр веденной плотности $\omega = 0 - 3{,}13$ и с высокой точностью описывает к термические, так и калорические свойства этого вещества.

2. Уравнение может быть использовано для составления подробн таблиц термодинамических свойств пропилена, необходимых при инж нерных расчетах.

Одесский институт инженеров морского флота

Поступила 11.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. З. Казавчинский, Теплоэнергетика № 7, 1957.
2. A. Michels, T. Wassenaar, Physica, 19, 287, 1953.
3. W. E. Vaugan, N. R. Graves, Industr. and Engng Chem., 32, 1252, 19
4. L. Canjar, M. Goldman, H. Marchman, Industr. and Engng Che 43, 1186, 1951.
5. H. Marchman, H. Prengle, R. Motard, Industr. and Engng Che 41, 2658, 1949.
6. E. D. Rossini, Nat. Bur. Standards, Circ. C 461, 1947.

THE EQUATION OF STATE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PROPYLE

Ya. Z. Kazavchinskiĭ and *V. A. Zagoruchenko* (*Odessa*)

Summary

In the present report an equation of state for propylene is proposed, based on most recent p, v, t data. The equation holds for all temperatures of practical importa within the limits of reduced dencity $\omega = 0$—3.13, the saturation curve up to $\omega = 2.6$ a being satisfied. Thus for the first time an equation of state has been obtained which valid both for the liquid and gaseous regions, realizing not only qualitatively, but a quantitatively the idea of the continuity in the transition from the liquid to the gase phase.

The equation depicts the thermal and caloric properties of propylene with a hi degree of accuracy and is in agreement with the critical point, the critical conditions a also all other basic conditions that should be satisfied by a rational equation of st for a real gas. The equation may be used for tabulating in detail the thermodyna properties of propylene.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

МЕРЕНИЕ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ ВО ВНЕШНЕМ КОНУСЕ ЧИСТОГО И СОЛЕСОДЕРЖАЩИХ ПЛАМЕН

В. С. Россихин и Н. А. Нестерко

В работе [1] описан разработанный нами метод измерения тока насы-ния в зоне реакции пламени. Настоящее исследование посвящено изме-нию тока насыщения во внешнем конусе чистого и солесодержащих аце-лено-воздушных пламен.

При помощи установки с подвижными электродами нами были полу-ны вольтамперные характеристики с хорошо выраженным током насы-ения для внешнего конуса чистого пламени и пламени, содержащего бавки солей NaCl и KCl концентрации от $6 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{18}$ *мол/см*^{3}. рис. 1 представлены вольтамперные характеристики для внешнего нуса чистого пламени (кривая *1*) и солесодержащего (кривая *2*), содер-щего добавку NaCl концентрации $6 \cdot 10^{18}$ *мол/см*^{3}. Каждая точка на льтамперных характеристиках есть среднее значение тока из десяти мерений. Средняя ошибка при измерении тока составляет 1% от изме-емой величины. Расстояние между плоскими никелевыми электродами, ощадью 0,48 *см*^{2}, было 0,5 *см*.

Для внешнего конуса чистого пламени величина тока насыщения $= 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ А. Если, например, в пламя вводился раствор NaCl концен-ации $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3}, $I_н = 1{,}75 \cdot 10^{-6}$ А и принимает еще большие значе-я (порядка 10^{-5} А) с ростом концентрации вводимых в пламя добавок. рис. 2 графически изображена зависимость величины тока насыщения внешнем конусе пламени от логарифма концентрации *c*, вводимых в амя солей NaCl (кривая *1*) и KCl (кривая *2*). Из рис. 2 видно, что уве-чение концентрации вводимых в пламя солей NaCl и KCl от 10^{11} до 10^{16} *мол/см*^{3} не сопровождается заметным ростом тока насыщения и лько при концентрации $4 \cdot 10^{16}$ *мол/см*^{3} для KCl и $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3} для Cl наблюдается резкий рост тока насыщения. При добавках KCl рост ка насыщения наступает раньше и идет быстрее, чем при соответствую-их концентрациях добавок NaCl. Это находится в согласии с тем, что тенциал ионизации K меньше, чем у Na, а поэтому равные значения тока сыщения, при данной температуре пламени, наблюдаются при несколько еньших добавках K и бо́льших Na. Минимальное напряжение, при кото-м наблюдается ток насыщения в солесодержащих пламенах, соответ-вует малым концентрациям ($< 4 \cdot 10^{16}$ *мол/см*^{3}), вводимых в пламя солей лия и натрия, тогда как для больших концентраций добавок насыщение блюдается при более высоких напряжениях. Интервал напряжений от чала насыщения до пробоя сокращается с ростом концентрации вводи-й в пламя соли K или Na.

Нами измерялся ток насыщения во внешнем конусе ацетилено-воздуш-го пламени, питаемого смесями, в которых содержание C_2H_2 варьиро-лось в интервале от 9 до 18%. Измерение тока проводилось в области ксимальной температуры пламени, расположенной несколько выше утреннего конуса. Одновременно с измерением тока определялась для их же смесей температура внешнего конуса пламени. Температура пла-ни определялась по методу обращения *D*-линии Na, для чего в пламя

вводилась постоянная для всех смесей концентрация раствора хлористо натрия, поэтому полученные значения тока насыщения относятся к сол содержащему пламени. График зависимости величины тока насыщен в солесодержащем внешнем конусе от состава ацетилено-воздушных см сей представлен на рис. 3.

На рис. 4 приведен график, вычерченный в координатах: величина то насыщения — температура пламени. Около каждой точки указана ко центрация смеси. Так как зависимость температуры пламени от соста

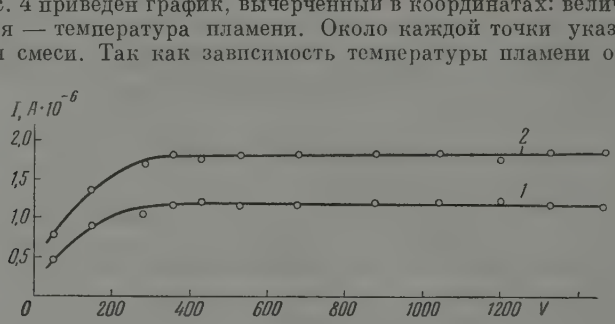


Рис. 1

смеси характеризуется кривой с максимумом, то зависимость ток нас щения — температура мы представили двумя графиками. Один относит к интервалу концентрации от 9 до 13% и второй — от 14 до 18%. Оба гр фика показывают, что ток насыщения во внешнем конусе солесодержаще пламени растет с ростом температуры. Такой ход рассмотренных криви является еще одним подтверждением термического характера ионизац в солесодержащем внешнем конусе пламени.

Весьма характерным является то, что для одних и тех же значени температуры, но различных по составу ацетилено-воздушных смесей, в

Рис. 2

личина тока насыщения в солесоде жащем внешнем конусе больше д богатых ацетиленом смесей, чем д бедных. Так, например, для 18% сме температура и ток насыщения соотве ственно равны 2088° К и $0{,}92 \cdot 10^{-5}$ А в то время как для 9% смеси T $=2113°$ К и $I_н = 0{,}44 \cdot 10^{-5}$ А. Если б во внешнем конусе солесодержаще пламени термическая ионизация, следовательно, и величина тока н сыщения, была обусловлена толь концентрацией атомов щелочных эл ментов и температурой, то оба граф ка должны были бы совпадать. Одн ко, как мы видим, графики не совп дают; в одном и том же интервале те ператур ток насыщения являет бо́льшим для смесей с бо́льшим содержанием горючего. Следовательно, в личина тока насыщения во внешнем конусе солесодержащего пламени с и менением процентного содержания горючего зависит, кроме температур и концентрации атомов щелочного элемента, также и от других причи Для смесей, богатых горючим, в результате горения которых получаем пл мена, богатые угольными частицами (коптящие пламена), причиной ув личения тока насыщения, наряду с ионизацией содержащихся в пламен постоянных добавок атомов Na, может быть термоэмиссия электрон с угольных частиц [2]. О величине ионизации от угольных частиц при да

й температуре пламени можно судить по разности значений тока насы-ния для этой температуры, взятых из графиков на рис. 4.

Рассматривая зависимость величины тока насыщения во внешнем ко-се пламени от концентрации вводимых в пламя атомов Na или K (рис. 2), гко заметить, что последовательное увеличение концентрации добавок до $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3} и K до $4 \cdot 10^{16}$ *мол/см*^{3} не вызывает роста тока, по срав-нию с величиной тока насыщения во внешнем конусе чистого пламени.

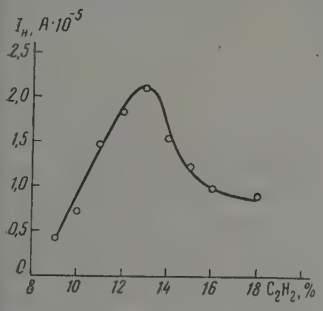


Рис. 3

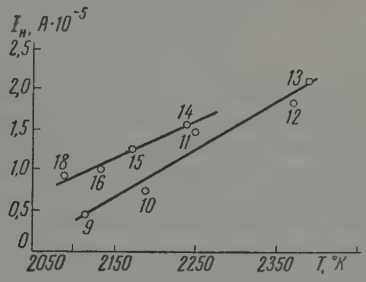


Рис. 4

сли предположить, что источником заряженных частиц (ионов и элек-онов) во внешнем конусе чистого ацетилено-воздушного пламени явля-ся примеси щелочных элементов (Na или K), то отсутствие роста тока сыщения в указанном интервале концентраций можно объяснить нали-ем так называемого фона ионизации [3]. Величину этого фона можно ределить по точкам перегиба на кривых рис. 2, которые наблюдаются и концентрации $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3} для добавок Na и $4 \cdot 10^{16}$ *мол/см*^{3} для бавок K. Начало роста тока насыщения в точках перегиба объясняется м, что в результате термической ионизации при этих добавках Na или во внешнем конусе образуется электронов и положительных ионов олько, что концентрация их становится равной концентрации электро-в и ионов, составляющих фон ионизации чистого пламени. Дальнейшее еличение концентрации добавок Na или K сопровождается образова-ем электронов и ионов, концентрация которых значительно превосходит личину фона ионизации чистого пламени, а поэтому электропроводность ешнего конуса пламени при таких концентрациях добавок сильно растет всецело будет определяться электронами и ионами, образованными от веденных в пламя щелочных элементов.

Нами исследовалось 14% ацетилено-воздушное пламя, в которое, и помощи распылителя системы Люндегардта, вводились хлористые а или K. Концентрация атомов Na в пламени определялась по количе-ву расходуемого в секунду раствора щелочной соли (NaCl), вертикальной корости ее распространения и площади поперечного сечения пламени. оличество раствора, доставляемое ежесекундно в пламя, определялось из о расхода на протяжении большого промежутка времени и в нашем слу-ае было равно $6{,}85 \cdot 10^{-4}$ *см*^{3}*/сек*. Эта величина для данных условий опыта ожет быть измерена с достаточно большой точностью.

Определение вертикальной скорости распространения атомов Na в ламени нами было выполнено экспериментально при помощи вращаю-егося диска. По пройденному пути возбужденного Na в пламени и угло-ой скорости вращения диска определялась скорость частиц v. В наших словиях среднее значение скорости из 15 измерений оказалось равным 52 *см/сек*. Средняя ошибка измерений равна 14%. Однако, несмотря на ебольшую точность измерения величины v, изменение значения ее в пре-елах ошибки измерения не сказывается заметно на величине концентра-ии электронов, вычисленной по формуле Саха, для данной концентра-

ции вводимых в пламя щелочных элементов. Так, например, увеличен скорости v на 14% не меняет порядка величины вычисленной концентр ции электронов и уменьшает лишь коэффициент перед ним менее чем 8%, если в пламя вводился раствор концентрации $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3}.

Легко произвести расчет концентрации атомов Na в пламени, наприме для того случая, когда в распылитель помещался раствор концентраци $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3}. Тогда ежесекундно в пламя поступает $2 \cdot 10^{17} \cdot 6{,}85 \cdot 10^{-4}$ $= 1{,}37 \cdot 10^{14}$ молекул NaCl, а в 1 *см*^{3} пламени будет

$$\frac{1{,}37 \cdot 10^{14}}{V} = \frac{1{,}37 \cdot 10^{14}}{\pi R^2 v} = \frac{1{,}37 \cdot 10^{14}}{3{,}14 \cdot (0{,}5)^2 \cdot 152} = 1{,}15 \cdot 10^{12},$$

где V — объем пламени и R — среднее значение радиуса внешнего кону пламени. Таким образом находим, что число вводимых в 1 *см*^{3} пламени ат мов Na для раствора концентрации $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3} равно $1{,}15 \cdot 10^{12}$.

Из рис. 2 мы видим, что концентрации $2 \cdot 10^{17}$ *мол/см*^{3} раствора Na и $4 \cdot 10^{16}$ *мол/см*^{3} раствора KCl являются минимальными, начиная с кот рых наблюдается некоторый рост тока насыщения по сравнению с е значением для внешнего конуса чистого пламени. Так как ионизаци во внешнем конусе пламени имеет термический характер, то для опред ления фона ионизации во внешнем конусе можно применить формул Саха. По формуле Саха была рассчитана концентрация электронов дл добавок NaCl $2 \cdot 10^{17}$ и KCl $4 \cdot 10^{16}$ (в пламени $2{,}3 \cdot 10^{11}$), которым соотве ствуют точки перегиба на кривых рис. 2. Она оказалась равной $1{,}89 \cdot 10$ при добавках Na и $1{,}98 \cdot 10^{11}$ при добавках K. Температура исследуемо нами пламени, измеренная по обращению D-линии Na, была равна 2580°K

Таким образом концентрация электронов и ионов, составляющи фон ионизации во внешнем конусе чистого ацетилено-воздушного пламен равна по порядку величины 10^{11} *см*$^{-3}$. Этому значению фона ионизаци при температуре исследуемого нами пламени, соответствует концентраци атомов K и Na в пламени, согласующаяся по порядку величины с конце трацией щелочных элементов (K, Na), содержащихся в атмосфере возд ха при нормальных условиях [4].

Выводы

1. Установлено наличие тока насыщения во внешнем конусе чисто из солесодержащего ацетилено-воздушного пламени.

2. Определена величина фона ионизации во внешнем конусе чисто ацетилено-воздушного пламени, равная 10^{11} на 1 *см*^{3}.

3. Из анализа экспериментального материала следует, что во внешне конусе богатых ацетилено-воздушных пламен одной из причин ионизаци является термоэмиссия электронов с угольных частиц.

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия Воссоединения Украины с Россией

Поступила
31.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Россихин и Н. А. Нестерко, Ж. физ. химии, **31**, 2663, 195
2. В. И. Твердохлебов, Докл. АН СССР, **103**, 1049, 1955.
3. K. E. Shuler, J. Weber, J. Chem. Phys., **22**, 491, 1954.
4. R. M. Moyerman, K. E. Shuler, Science, **118**, 612, 1953.

MEASUREMENT OF THE SATURATION CURRENT IN THE OUTER CONE OF PURE AND SALT-CONTAINING FLAMES

***V. S. Rossikhin* and *N. A. Nesterko* (*Dnepropetrovsk*)**

Summary

The presence of a saturation current has been established in the outer cone of a pu and salt-containing acetylene-air flame.

The value of the ionization back grcund in the outer cone of the pure acetylene-air flan ha sbeen determined and found equal to 10^{11} per *cm*^{3}.

From an analysis of the experimental material it follows that in the outer cone rich acetylene-air flames one of the causes of ionization is the thermal emission of elec rons from carbon particles.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМУ КРИСТАЛЛОВ И ТЕКСТУРУ ОСАДКОВ ЦИНКА

К. М. Горбунова и К. П. Лебедева

Несмотря на то что изучению влияния поверхностно-активных веществ а процессы электрокристаллизации посвящено значительное число работ, етальный механизм этого действия до сих пор неясен. В значительной епени это объясняется тем, что это влияние проявляется как в изменеии характера роста отдельных кристаллов, так и в изменении характера х сочетания в более или менее упорядоченных вторичных структурах оликристаллических осадков.

Изучение закономерностей влияния поверхностно-активных веществ а рост единичного кристалла, на изменение его формы, а также на возикающий тип текстуры поликристаллических осадков представляет ущественный интерес.

Суждения о форме кристаллов могут быть получены на основе данных скоростях роста кристаллов в отдельных направлениях. На основе этих е данных может быть предсказан и тип текстуры.

Как известно, при электрокристаллизации фактором, определяющим корость процесса, аналогичным пересыщению, является перенапряжение, . е. величина, характеризующая отклонение системы металл — расвор от ее равновесного состояния. Скорость процесса при этом характериуется силой тока, относящейся к единице растущей поверхности кристалов.

Сопоставляя поляризационные кривые при выделении металла на отельных гранях, полученные как из чистых растворов, так и в присутствии оверхностно-активных веществ, можно сделать заключение об изменении соотношении скоростей их роста, а следовательно, и об изменении форм ристаллов.

В литературе имеются данные ряда работ, указывающих на отличия как в велиинах равновесных потенциалов отдельных граней кристаллов [1—3], так и потенциалов растворения таких металлов, как цинк [3—5], железо [6], алюминий [7], ерманий [8], медь [9—10].

Значительно меньше данных, относящихся к процессу электроосаждения на гранях.

К. М. Горбунова [11] показала, что скорость осаждения цинка на разных гранях величивается в ряду: (0001), (10$\bar{1}$0), (11$\bar{2}$1). Соответственно изменяется и поляризаия, оказываясь наибольшей при выделении цинка на грани базиса.

По данным Лейдхайзера и Готмея [10], работавших с монокристаллами меди, начальная скорость осаждения на грани (100)— наименьшая, а на грани (110)— наибольшая.

По вопросу влияния компонентов раствора на соотношение скоростей роста имеотся ценные данные в работах Эрдей-Груц [12], изучавшего рост кристаллов серебра из водных растворов, а также Окада и Магари [13], исследовавших рост осадков меди на медном монокристалле, для которых в сернокислых электролитах характерны грани (111) и (010), а в цианистом — (130).

В дальнейшем Окада, Магари и Кацуи [14] показали, что добавки желатины 0,1—1%) и клея (0,5%) при низких плотностях тока препятствуют развитию граней (111), не оказывая влияния на развитие граней (120).

Данные о росте кристаллов серебра в присутствии поверхностно-активных веществ можно найти в работах А. Т. Ваграмяна [15].

В работе К. М. Горбуновой и А. И. Жуковой [16] было показано, что при росте нитевидных кристаллов серебра самопроизвольно устанавливающаяся плотность тока в растворах с добавкой олеиновой кислоты достигает величины 17 mA/*см*^{2}, а

в случае желатины —4mA/см². Эти данные указывают на то, что адсорбция олеин вой кислоты на серебре оказывается более значительной, чем желатины.

Кавалларо и Болоньези [17] исследовали действие ряда поверхностно-активн веществ в процессе осаждения на грани (0001) монокристалла цинка.

Эклер и Винклер [18] показали, что поляризация при выделении меди на разли ных гранях монокристалла меди как в присутствии в растворе желатины, так и в отсутствие оказывается различной. Результаты проведенных ими измерений адсор ции полностью согласуются с данными по измерению поляризации.

Резкое изменение форм кристаллов серебра в результате введения в раств азотнокислого серебра таких добавок, как уксусная и фенилуксусная кислоты, набл далось К. П. Лебедевой совместно с А. А. Сутягиной [19]. Этот факт связывался на с изменением соотношения скоростей роста граней кристалла в присутствии повер ностно-активных веществ.

Экспериментальная часть

Данные о поляризации при росте отдельной грани можно получит изучая процесс выделения металла на искусственно созданной гра кристалла (полученного даже не путем электролиза), но при условии ид ального воспроизведения структуры основного металла.

В настоящем исследовании для этой цели нами были использованы кри таллы цинка, для которого, как металла гексагональной системы, мож было ожидать значительной анизотропии свойств.

Монокристаллы цинка в виде цилиндрических стержней выращивались по мето Бриджмена в стеклянных трубках. Грани базиса и призмы получались скалывани образцов, охлажденных до температуры жидкого азота. Грани призмы затем пол ровались разбавленной азотной кислотой до получения гладкой поверхности. Пр верка угла по отношению к грани базиса производилась при помощи гониометра.

Цинк осаждался из концентрированных растворов сульфата цинка (4,7 N) п pH=2,8—3. Соль очищалась путем двукратной перекристаллизации и прокаливан от органических загрязнений. Для приготовления раствора использовалась дваж перегнанная вода.

Соответствующая грань монокристалла, являющаяся катодом, подводилась к в ступающей капле раствора, соединенной с большим объемом электролита, скорос протекания которого могла регулироваться.

Измерения потенциалов производились компенсационным методом. Вытянут в виде тонкого капилляра носик сифона вводился в каплю раствора.

Учитывая, что при изменении плотности тока меняется характер кристалли ции, исследование поляризации при каждой плотности тока осуществлялось свежеприготовленном катоде. В некоторых случаях кривая поляризации снимала с использованием одного и того же катода путем обратного хода от больших пло ностей тока к меньшим.

Активная поверхность определялась непосредственно по площади поверхност покрытой осадком.

Размеры и формы кристаллов устанавливались путем металлмикроскопическ исследований. Текстура осадков изучалась рентгенографическим методом.

Результаты исследования. Следует отметить, что з кономерный, определяемый ориентацией основного катода рост осад по мере протекания процесса электрокристаллизации нарушается те быстрее, чем выше плотность тока и концентрация поверхностно-активны веществ. Учитывая это обстоятельство, все данные о поляризации отн сятся к начальной стадии процесса, в которой ориентированный ро соблюдается с достаточной строгостью.

На рис. 1 представлены результаты измерения поляризации при вы делении на гранях (0001) и (10$\bar{1}$0) кристаллов цинка из растворов сульфа та цинка, не содержащих поверхностно-активных веществ.

Как видно из рисунка, при выделении цинка на грани (0001) поляриз ция оказалась примерно на 20—25 mV больше, чем на грани (10$\bar{1}$0) при те же плотностях тока (от 10 до 40 mA/см²). Если сравнить соотношение плот ностей тока при одном и том же перенапряжении на гранях базиса и приз мы, то оказывается, что скорость роста грани призмы в три раза больш последней грани базиса.

Стационарный потенциал исходной грани $(10\bar{1}0)$ был отрицательнее потенциала грани (0001) на 6—7 mV.

Металлмикроскопические исследования подтвердили, что в условиях осаждения цинка из растворов без добавок, кристаллиты в осадках, полученных как на грани базиса, так и на грани призмы до определенных плотностей тока, располагаются в полном соответствии с ориентацией основного катода (рис. 2, 3). На грани базиса это соответствие сохраняется до более высоких плотностей тока (50 mA/*см*²), проявляясь при толщинах 10—15 μ, тогда как на грани призмы оно нарушается уже при D_k= 25—30 mA/*см*².

По известным из литературы данным поверхность цинка в условиях наших опытов заряжена отрицательно, поэтому значительного изменения как в величине поляризации, так и в структуре осадков следовало ожидать в итоге введения в раствор поверхностно-активных веществ катионного типа. Учитывая незначительную разницу между потенциалами катодного выделения цинка и точкой нулевого заряда свойственными могли оказаться и поверхностно-активные вещества молекулярного типа. В качестве добавки катионного типа был выбран йодистый тетрабутиламмоний, молекулярного типа *н*-октиловый спирт.

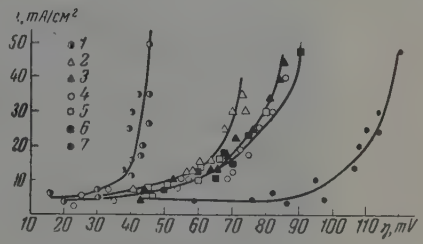


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения цинка из 4,7 *N* $ZnSO_4$ с добавкой тетрабутиламмония на грани $(1\bar{0}10)$: *1* — 4,7 *N* $ZnSO_4$ без добавки; *2* — $5\cdot10^{-6}$ *мол/л*; *3* — $5\cdot10^{-5}$ *мол/л* на грани (0001); *4* — без добавки; *5* — $5\cdot10^{-6}$ *мол/л*; *6* — $5\cdot10^{-5}$ *мол/л*; на грани $(10\bar{1}0)$ и (0001); *7* — $5\cdot10^{-4}$ *мол/л*

Проведенные исследования показали, что введение в раствор добавки тетрабутиламмония в малых концентрациях $5\cdot10^{-6}$ и $5\cdot10^{-5}$*мол/л* не вызывает изменения поляризации при выделении цинка на грани базиса. При концентрации тетрабутиламмония $5\cdot10^{-4}$*мол/л* обнаруживается значительное возрастание поляризации (рис. 1) (25—40 mV).

Более существенными оказываются влияния добавки тетрабутиламмония при выделении цинка на грани призмы. Сдвиг поляризационной кривой происходит в этом случае уже при концентрации добавки $5\cdot10^{-6}$ *мол/л*. С дальнейшим увеличением концентрации ($5\cdot10^{-5}$ *мол/л*) поляризация возрастает еще больше, и ее значения на грани $(10\bar{1}0)$ достигают величин, устанавливающихся на грани (0001) из растворов без добавок. Это свидетельствует о том, что скорости роста граней базиса и призмы, по-видимому, сравниваются.

Влияние *н*-октилового спирта на изменение поляризации для разных граней сходно с тем, которое имело место в растворах с добавкой тетрабутиламмония (рис. 4).

Металлмикроскопические исследования показали, что при малых концентрациях поверхностно-активных веществ $5\cdot10^{-6}$ *мол/л* $(C_4H_9)_4NJ$ и $5\cdot10^{-4}$*мол/л* $C_8H_{17}OH$ кристаллиты в осадке воспроизводят ориентацию основного катода (рис. 2, 3). При более высоких концентрациях, а именно около $5\cdot10^{-4}$ *мол/л* в случае $(C_4H_9)_4NJ$ и $2\cdot10^{-2}$ *мол/л* в случае $C_8H_{17}OH$, с самого начала возникает мелкокристаллический осадок цинка (рис. 5), не обнаруживающий влияния подкладки. Совершенно очевидно, что данные поляризации при этих концентрациях не могут быть использованы в качестве характеристик скоростей роста в определенном направлении. В этих условиях (рис. 1, *4*) поляризация оказывается одинаковой на обеих гранях, что соответствует росту сплошного поликристаллического осадка. Как это было в дальнейшем установлено рентгеновским анализом, дей-

ствительно, осадок в этом случае не зависит от строения поверхности, которой он был получен.

Хотя данные поляризации на отдельных гранях при значительной ко центрации добавки не позволяют оценить соотношение скоростей рос однако обнаруженная в осадках больших толщин текстура, зависящ от природы и концентрации добавки, дает некоторое указание о скорост роста в этих условиях. При толщинах 15—20 μ осадки не обнаружива ни соответствия со структурой основного катода, ни текстуры. При то щинах осадков 45—50 μ в зависимости от рода и концентрации добав была обнаружена текстура по осям [10$\bar{1}$1] и [11$\bar{2}$1]. Для осадков, получе ных из растворов с добавкой октилового спирта, характерна тексту

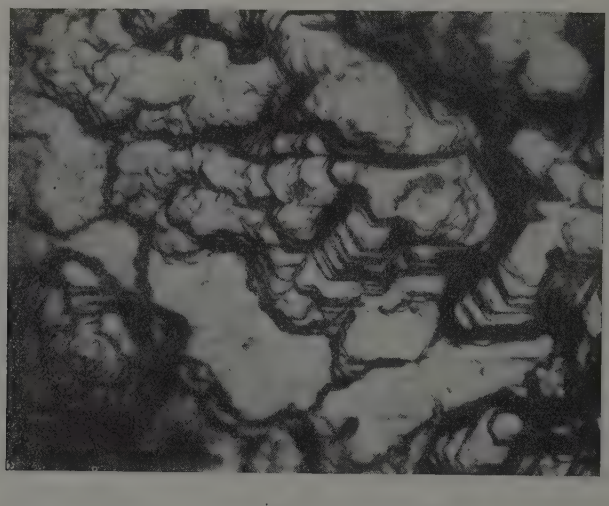


Рис. 2. Поверхность осадка цинка из раствора 4,7 N $ZnSO_4$ на грани (0001). D_k — 20 mA/*см*^{2} × 440.

с осью [10$\bar{1}$1], а с добавкой тетрабутиламмония при концентрациях после него $5 \cdot 10^{-6}$ *мол/л* — текстура по оси [10$\bar{1}$1], а при концентрации $5 \cdot 10$ *мол/л* и выше — текстура с осью [11$\bar{2}$1]. Степень совершенства текстур усиливается с увеличением плотности тока и концентрации добавки. О нако следует отметить, что слишком большие концентрации поверхнос но-активных веществ ведут к исчезновению оси текстуры. Так осадк полученные из растворов, насыщенных октиловым спиртом, оказывали не ориентированными в отличие от осадков, полученных при более низк концентрациях октилового спирта.

Данные о текстурах позволяют сделать заключение, что максимальн скоростью роста кристаллов в растворах с добавками как тетрабутила мония, так и октилового спирта в достаточных концентрациях являет направление, перпендикулярное пирамидальным граням (10$\bar{1}$1) и (11$\bar{2}$1

Обсуждение результатов

И. Странский и Р. Каишев [20] при рассмотрении вопроса о форм кристалла на основе сопоставления энергии взаимодействия частицы в р шетке по количеству связей ее с соседними атомами пришли к выво что для кристаллов гексагональной системы грань базиса обладает сам меньшей скоростью роста, наибольшей скоростью должны обладать пир

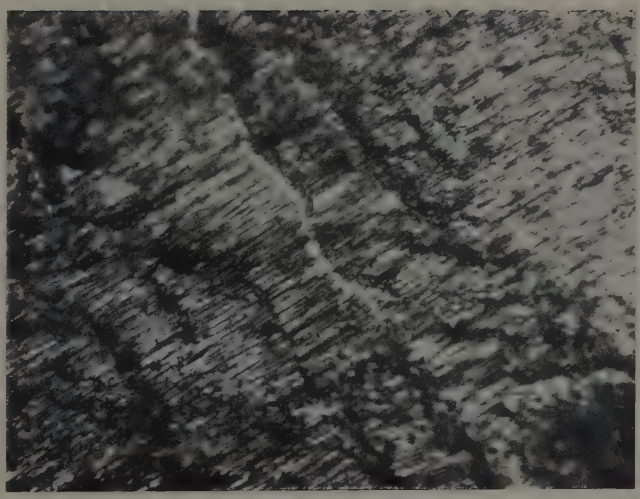


Рис. 3. Поверхность осадка цинка из раствора 4,7 N $ZnSO_4$ на грани $(10\bar{1}0)$. $D_k = 20$ mA/*см*^{2}. × 441

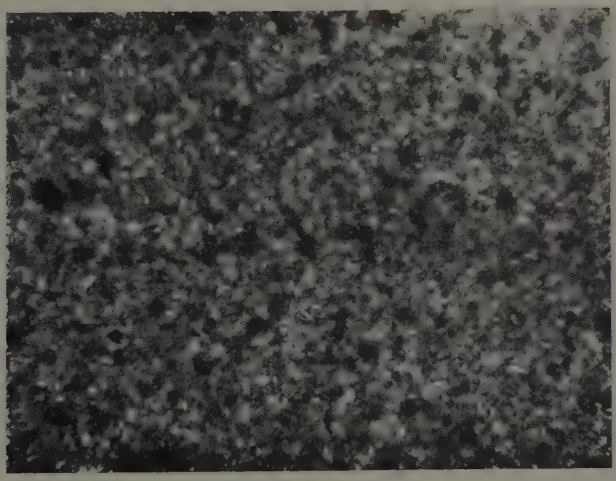


Рис. 5. Поверхность осадка цинка на гранях (0001) и (1010) из 4,7 N $ZnSO_4$ + $5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. $D_k = 20$ mA/*см*^{2}. × 441

дальные грани, т. е. что соблюдается следующий ряд скоростей:

$$v_{(0001)} < v_{(10\bar{1}0)} < v_{(11\bar{2}1)}.$$

При рассмотрении процесса роста в присутствии поверхностно-активных веществ следует иметь в виду отличия в адсорбционной способности граней с различной поверхностной структурой. На гранях с большей поверхностной энергией, где остаточные силы больше, адсорбция должна быть более значительной. В итоге в этих условиях скорость роста граней более высоких индексов ввиду их повышенной адсорбционной способности окажется замедленной. Последнее должно привести к уменьшению разницы в скоростях роста граней в системах, свободных от посторонних (поверхностно-активных) примесей.

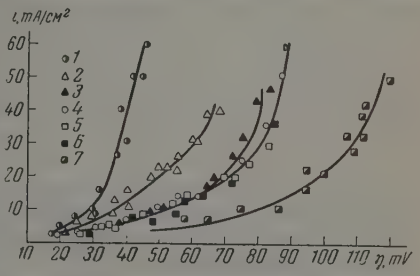


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения цинка из 4,7 N $ZnSO_4$ с добавкой n-октилового спирта на грани $(10\bar{1}0)$: *1* — 4,7 N $ZnSO_4$; *2* — $2\cdot10^{-4}$ *мол/л*; *3* — $2\cdot10^{-3}$ *мол/л* на грани (0001); *4* — без добавки; *5* — $2\cdot10^{-4}$ *мол/л*; *6* — $2\cdot10^{-3}$ *мол/л* на грани $(10\bar{1}0)$ и (0001); *7* — $2\cdot10^{-2}$ *мол/л*

Следует отметить, что вопрос о соотношении скоростей роста граней был рассмотрен И. Странским и Каишевым применительно к процессу кристаллизации из пара. Условия кристаллизации из раствора значительно более сложны. Скорость нарастания грани в этих условиях будет зависеть как от структуры металла, так и от строения пограничного слоя, из которого ионы переходят в кристаллическую решетку. В кристаллической решетке гексагонального типа грань базиса является наиболее плотно упакованной, каждый атом окружен шестью соседями, вследствие чего переход их в раствор затрудняется в большей степени, чем для других граней этого же кристалла. Вследствие этого структура двойного слоя, образующегося на границе металл — раствор, у разных граней будет различна. На возможность отличия в строении двойного слоя у поверхности кристалла кубической системы указывал Фишер [21].

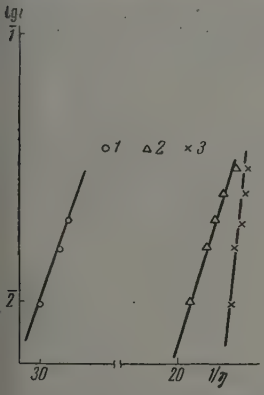


Рис. 6. Зависимость между плотностью тока и перенапряжением при осаждении цинка на грани $(10\bar{1}0)$ из раствора 4,7 N $ZnSO_4$ с добавкой n-октилового спирта: *1* — без добавки; *2* — $2\cdot10^{-4}$ *мол/л*; *3* — $2\cdot10^{-3}$ *мол/л*

Таким образом введение в раствор поверхностно-активных веществ может приводить к изменению в соотношении скоростей роста различных граней и за счет изменения строения двойного слоя у грани.

Можно предполагать, что установившееся в реальном процессе электрокристаллизации соотношение в скоростях роста определяется не соотношением равновесных адсорбций для разных граней, а различием в скоростях адсорбции.

Наши исследования показали, что в результате введения добавки (в значительной концентрации) изменение поляризации оказывается бо́льшим для грани призмы, чем для грани базиса. Такое различие в поведении разных граней по отношению к поверхностно-активным веществам указывает на адсорбционный характер их действия. В соответствии с вышесказанным, адсорбция на грани призмы больше, чем на грани базиса.

Переходя к рассмотрению вопроса о механизме влияния поверхно-но-активных веществ на скорость процесса роста (перенапряжения), с дует прежде всего учесть возможность торможения процесса, обусловл ного образованием новой фазы. Фольмер [22] предполагал, что если оп деляющими скорость процесса роста являются затруднения в образова двухмерных зародышей, то величина плотности тока может быть предст лена следующим выражением:

$$i = k_1 e^{-A_2/RT}$$

$$\ln i = \ln k_1 - \frac{k_2}{n} \cdot \frac{1}{\eta},$$

где A_2 — работа образования двухмерного зародыша равна

$$A_2 = \frac{\pi \vartheta S_2}{nF\eta}.$$

В этом выражении: ϑ —удельная краевая энергия, S_2 — удельная мо кулярная поверхность, n — валентность иона.

В этих формулах перенапряжение характеризует величину эффект ного перенапряжения. Переход к этой величине от измеряемых вели требует учета концентрационной поляризации. За неимением данных предельного тока для процесса разряда цинка мы сочли возможным испо зовать формулу Турнера и Винклера [23] для расчета концентрацион поляризации, основанную на изменении поляризации во времени для си мы, свободной от конвекции и без перемешивания:

$$\Delta E_c = -\frac{RT}{zF} \ln (1 - 2i\sqrt{t}/zFc_0\sqrt{\pi D}),$$

где i — плотность тока, c_0 — начальная концентрация раствора, D коэффициент диффузии раствора, t — время, z — валентность иона

После внесения соответствующей поправки на концентрацион поляризацию, рассчитанную по приведенной формуле, построенная в ординатах $\lg i$—$1/\eta$ зависимость оказывается прямолинейной для обла плотностей тока 5—30 mA/*см*². Отклонение от этой зависимости при бо высоких плотностях тока обусловлено, по-видимому, изменением ист ной поверхности катода.

Прямолинейная зависимость между $\lg i$ и $1/\eta$, приведенная на рис показывает, что в данном случае наиболее медленным процессом, по-видимому, является образование двухмерных зародышей на гранях в растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ, так и в р творах с добавками последних.

Сравнение коэффициентов k_2, пропорциональных A_2, показывает, по мере увеличения концентрации поверхностно-активных веществ увеличивается (если сравнивать их при одном и том же перенапряжен и, следовательно, A_2 растет. Как видно из формулы (3), A_2 может измен ся только за счет двух величин, либо удельной поверхностной энер ϑ, либо толщины зародыша d.

Произведенные расчеты приводят к заключению, что работа обр вания зародыша оказывается различной на разных гранях, что приво к различной вероятности образования на них двухмерных зародыше в конечном счете к разным скоростям роста граней. Введение в рас поверхностно-активных веществ повышает, по-видимому, работу обр вания зародыша в разной степени для различных граней.

Изменения в соотношении скоростей роста граней должны зависет концентрации добавки и ее природы. Для каждой добавки, видимо, име оптимальная концентрация, при которой наблюдается наибольшее и нение в скоростях роста граней. В нашем случае такой оптимал концентрацией является $5 \cdot 10^{-5}$ *мол/л* $(C_4H_9)_4HJ$ и $2 \cdot 10^{-3}$ *мол/л* C_8H_{17}

ри которых скорости роста граней (0001) и $(10\bar{1}0)$ почти сравниваются ежду собой, что должно привести к росту кристаллов с соизмеримыми по еличине скоростями роста базиса и призмы, т. е. изодименсионных.

Как показывают рентгеновские исследования, при введении в раствор оверхностно-активных веществ осадки становятся текстурированными отличие от осадков, полученных из раствора без добавок. Появление екстуры с изменением условий электролиза указывает на существенное зменение соотношения скоростей роста кристаллов. Интересно отметить, го осадки оказываются текстурированными не по оси, перпендикулярной лоскости призмы, скорость роста которой замедляется при введении в аствор поверхностно-активных веществ, а по осям, перпендикулярным ирамидальным граням $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}1)$, которые, являясь гранями, наолее быстро растущими, фактически отсутствуют почти с самого начала оста кристаллов цинка в осадке.

Таким образом, действие поверхностно-активных веществ проявляется ак в изменении характера роста отдельного кристалла, так и в изменении арактера их сочетания в упорядоченных вторичных структурах поликриталлических осадков. Применение метода измерения поляризации на тдельных гранях приводит к заключению, что механизм влияния изуенных нами поверхностно-активных веществ связан с проявлением адорбционных сил.

Выводы

1. Измерена поляризация при выделении цинка на гранях базиса и ризмы монокристалла цинка в растворе сульфата цинка. Потенциал грани базиса оказывается на 20—25 mV отрицательнее потенциала грани ризмы.

2. Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ в случае саждения цинка на грани базиса не сказывалось на величине поляризаии, если концентрация добавки была ниже $5 \cdot 10^{-4}$ *мол/л* для тетрабутилммония и $2 \cdot 10^{-2}$ *мол/л* для октилового спирта. При осаждении на грани ризмы возрастание поляризации наблюдалось уже при незначительной онцентрации добавки.

3. В присутствии поверхностно-активных веществ осадки оказываются екстурированными.

4. Неодинаковая адсорбция поверхностно-активных веществ на разных ранях приводит к изменению соотношения скоростей роста последних.

5. Высказывается предположение, что механизм действия поверхносто-активных веществ определяется возрастанием работы образования двухерных зародышей.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
12.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 52, 100, 1930; Nature, 123, 3089, 49, 1929.
2. K. H. Kreuchen, Z. phys. Chem. A155, 161, 1931.
3. Н. С. Ахметов и Г. С. Воздвиженский, Ж. прикл. химии, 29, 1196, 1956.
4. M. Straumanis, Z. phys. Chem. A147, 161, 1930; Nature, 124, 3115, 56, 1929.
5. Л. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, Ж. физ. химии, 5, 946, 1934.
6. Engell, Naturwiss., 42, 5, 124, 1955.
7. Камия. Кагаку, 24, 42, 1954.
8. P. R. Camp, J. Electrochem. Soc., 102, 586, 1955.
9. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская, Ж. физ. химии, 29, 1955.
0. H. Leidheiser, A. Gwathmay, Trans. Electrochem. Soc., 91, 95, 110, 1947.
1. К. М. Горбунова, Тр. II конф. по коррозии металлов, 2, 142, 1943.
2. Erdey-Gruz, Z. phys.-Chem., A172, 157, 1935.

13. Okada, Magari, J. Electrochem. Soc., **102**, 580, 1955.
14. Okada, Magari, Katsui, J. Electrochem. Soc., **103**, 557, 1956.
15. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, 1950.
16. К. М. Горбунова и Л. И. Жукова, Ж. физ. химии, **23**, 1949.
17. L. Cavallaro, L. Bolognesi, Ann. Chimica, **45**, 554, 1955; Rev. M tallurgie, 52, 706, 1955.
18. K. Ekler, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 33, 1756—67, 1955.
19. К. М. Горбунова, А. А. Сутягина, К. П. Лебедева Ю. М. Полукаров, Труды Совещания по вопросам влияния поверхност активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957.
20. И. Странский и Р. Каишев, Успехи физ. наук, **21**, 408, 1939.
21. R. Sroke a. H. Fischer, Z. Elektrochem, **60**, 109, 1956.
22. Erdey-Bryz a M. Volmer, Z. phys. Chem., **157**, 165, 1931.
23. R. C. Turner a. C. A. Winkler, J. Electrochem. Soc., 99, 78, 1952.

THE EFFECT OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES ON THE CRYSTAL SHAPE AND TEXTURE OF ZINC DEPOSITS

K. M. Gorbunova **and** ***K. P. Lebedeva*** *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the growth of base and prism faces of a zinc monocrys from a zinc sulfate solution without addition of surface active substances and on t addition of tetrabutylammonia and n-octyl alcohol. The addition of surface active age to the solution changes the initial ratio of the growth rates of the faces and, hence, t shape of the crystals. In contrast to zinc deposits obtained without additions these p sess a textured structure.

Analysis of the results obtained leads to the conclusion that the mechanism of a tion of surface active substances is determined by the increase in work of formation two-dimensional nuclei.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ. СИСТЕМА In — Pb

Н. Н. Грацианский и Н. А. Богачева

Физические методы исследования поверхностных слоев твердых рас-воров металлов показывают, что после воздействия коррозионных сред на оверхности некоторых сплавов образуются поверхностные слои толщиной несколько микронов, отличающиеся по составу от глубинных слоев спла-а [1, 2]. Однако большинство физических методов исследований показы-ают только суммарную картину изменений, происшедших в поверхностном ое сплава, после воздействий коррозионных сред на их поверхность.

Для выяснения механизма образования коррозионного поверхностного оя сплавов необходимо исследовать послойно его состав и свойства до и осле коррозии, подразделив весь поверхностный слой на несколько тон-айших подслоев. Снятие таких слоев с поверхности сплава можно произ-одить электрохимическим способом при высоких плотностях тока.

Применяя метод радиоактивных изотопов, можно, последовательно нимая небольшие слои, исследовать послойное изменение состава поверх-остного слоя сплава после воздействия на него коррозионной среды.

Из литературы известны факты ускорения физико-химических процессов в по-ерхностных слоях сплавов при комнатной температуре за счет взаимодействия между оверхностью сплавов с химической средой. Это наглядно показано при исследова-ии процессов растворения металлов с применением радиоактивных изотопов.

Экспериментальные работы по изотопному обмену между поверхностями метал-ов и радиоактивными ионами их в растворах были выполнены многими исследова-елями [3—9]. В этих работах изучалась зависимость изотопного обмена от времени, емпературы и степени развития поверхности и установлено, что в результате изо-опного обмена между поверхностями металлов и растворов возникают оживленные иффузионные процессы не только в поверхностных, но и глубинных слоях поверх-ости металлов.

Гайсинский с сотрудниками [10] изучали при изотопном обмене влияние физико-имических факторов на диффузию радиоактивных ионов в глубь металлов. Хотя в х работе был несовершенный учет состояния поверхности, работа имеет большое начение для характеристики обмена между металлами и их ионами в растворах. результате изотопного обмена радиоактивные индикаторы продиффундировали течение одного часа при комнатной температуре в глубь различных металлов на азличное число атомных слоев, от 200 до 14 000. Глубина проникновения в поверх-остные слои радиоактиных изотопов из металла в раствор и из раствора в металл очти одинакова. Резко увеличивается глубина проникновения радиоактивных изо-опов в поверхностные слои металлов с повышением температуры и кислотности аствора.

Энергия активации диффузии атомов в поверхностном слое металлов, гранича-щих с растворами, равна 3000—8000 *кал/моль* [10].

В ряде работ [11—13] авторы исследовали изотопный обмен между другими еталлами и их ионами в растворах и определяли скорость самодиффузии в поверх-остных и объемных слоях металлов.

Краткий обзор работ показывает, что во время изотопного обмена между поверх-остями металлов и сплавов и растворами в поверхностных слоях металлов обнару-иваются сложные процессы, зависящие от многих факторов.

Для выяснения механизма процессов, происходящих при комнатной емпературе в поверхностных слоях металлов и сплавов, граничащих коррозионными средами, мы с применением радиоактивных изотопов зучили:

1) глубину микропор в поверхностных слоях металлов и сплавов д и после воздействия коррозионной среды;

2) изменение состава и глубины, на какую распространяются эти и менения, в поверхностных слоях сплавов после воздействия коррозио ных сред в течение 10 мин., 1 часа, 6 час. и т. д.;

3) изменение состава в поверхностных слоях сплавов после установи шегося коррозионного процесса.

Данные о составе сплавов, приготовлении их и коррозионной стойкост приведены в предыдущих работах [14, 15].

Экспериментальная часть

В данной работе детальные исследования были проведены с In — Pb сплавам следующих составов:

№ 1 Pb — 24,01 ат. %; In — 75 ат. %
№ 2 Pb — 55,21 ат. %; In — 44,79 ат. %

Добавка радиоактивного In^{114} вводилась в сплавы при их выплавке. Измерени радиоактивности производили на установке типа Б.

Сплав № 1 на диаграмме состав — коррозионная стойкость располагается н кривой в области пониженной коррозионной стойкости, сплав № 2 — относится стойким сплавам.

Для определения глубины микропор применяли радиоактивный изотоп Rb^{86}

Для полной характеристики состояния поверхности металлов и сплавов необ ходимо было предварительно определить глубину микропор на поверхности мета лов и сплавов до и после коррозии их в агрессивных средах. Освобождение микропо от адсорбированных веществ производили на вакуумной установке. Затем, запая ные стеклянные сосуды с образцами металлов сплавов переносили в раствор безво ного спирта с растворенным в нем Rb*Cl, где их вскрывали, после чего помещал в специальную стальную бомбу, в которой поддерживали давление 125 *атм* в течени одного часа. При таких условиях раствор с Rb*Cl, вероятно, проникает во все до ступные поры поверхности образцов.

Методом последовательного снятия слоев электролизом переводили в раство с поверхности образцов тонкие слои металла, после чего производили радиометриче ские измерения. Толщину снятых слоев с поверхности металлов и сплавов рассчи тывали на основании убыли веса, определяемую на микровесах, а часть из них кон тролировали на оптиметре.

В результате получены следующие средние данные распределени Rb*Cl в порах поверхности образцов металлов и сплавов:

1) глубина проникновения Rb*Cl в поры поверхности чистого In д коррозии равна ~ 3 μ, после коррозии увеличилась до 7 μ;

2) глубина проникновения Rb*Cl в поры поверхности чистого свинц до коррозии равна ~ 2 μ, после коррозии — 4 μ;

3) глубина проникновения Rb*Cl в поры поверхности In—Pb сплав № 1 до коррозии равна $\sim 1{,}0$ μ, после коррозии увеличилась до 3,0 μ

4) глубина проникновения Rb*Cl в поры поверхности In—Pb сплав № 2 до коррозии равна $\sim 1{,}0$ μ, после коррозии в среднем увеличилас до 2,5 μ.

Одновременно была проведена электронная микроскопия поверхност металлов и сплавов до и после коррозии. Все образцы были обследовани методом одноступенчатых лаковых реплик с самоотттенением. Реплики сни мались с одних и тех же образцов до и после коррозии. Все снимки сделан при электроннооптическом увеличении в 3500 раз с последующим свето оптическим увеличением в 2 раза. Общее увеличение $\times$ 7000 (рис. 1).

Из рисунка следует, что пористость поверхности индия и коррозион но нестойкого сплава In—Pb № 1 после коррозии сильно увеличилась, пористость свинца и коррозионно стойкого In—Pb сплава № 2 почт не изменилась.

Обмен ионов между индием и индиево-свинцовыми твердыми раствора ми и ионами индия в растворе изучался при помощи изотопа In^{114}. Цель этих исследований было определить, с какой глубины поверхностного сло

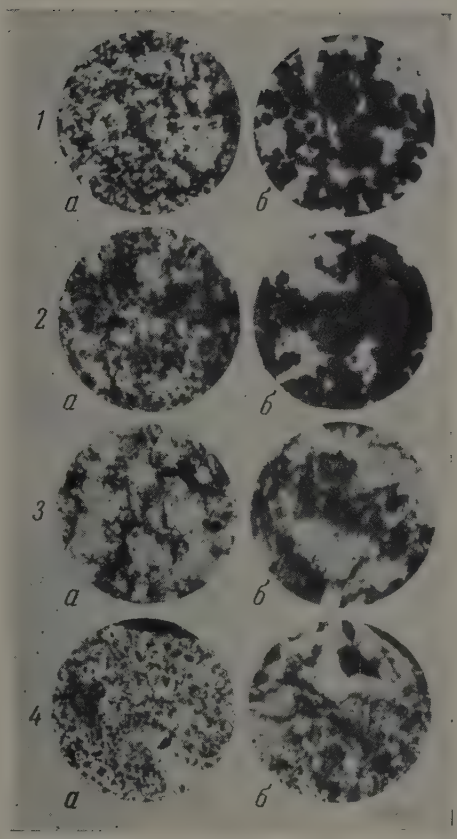


Рис. 1. Электронная микрофотография лакового слепка x 7000; *а* — до коррозии; *б* — после коррозии; *1* — In; *2* — сплав № 1; *3* — сплав № 2; *4* — Pb

аляются атомы In* при погружении образцов в раствор $InSO_4$ в течение большого промежутка времени. Радиоактивный изотоп In прибавляли расплавленным металлам и сплавам. Отливка сплавов производилась д вакуумом. Тщательно отполированные, обезжиренные и промытые разцы металлов и сплавов помещались на 10 мин. в проточный раствор SO_4, pH которого равнялось 0,83. После тщательной промывки образв с их поверхности последовательно электролизом снимали тонкие слои талла, затем производили радиометрические измерения радиоактивноі растворов. Оказалось, что даже при большой скорости движения расора на поверхности образцов обнаруживается адсорбционный слой, котоій показывает высокую радиоактивность поверхности образцов. На большом участке более глубоких слоев (в пределах менее 0,5 μ) обнаруено уменьшение радиоактивности с постепенным увеличением ее до раіоактивности внутренних слоев металла. Образующийся адсорбционный ой с радиоактивным изотопом на границе металл — раствор не мешал м определять глубину проникновения в более глубинных слоях металі, поэтому мы не добивались полного удаления с поверхности образцов еталлов адсорбированных ионов.

Если сравнить полученные величины глубины проникновения радиоктивного изотопа In в поверхность металлов и сплавов после погружения х в раствор $InSO_4$ в течение небольшого промежутка времени с данными о определению глубины микропор на поверхности этих же металлов и плавов, то оказывается, что они одного и того же порядка.

Результаты проведенных исследований показывают, что изотопный бмен, при погружении металла в раствор на небольшой отрезок времени, роходит между доступной для обмена поверхностью металла и ионами в аствере.

Исследование механизма образования поверхностного слоя In—Pb вердых растворов с применением радиоактивного изотопа In^{114} было проедено в растворе 1% H_2SO_4 при комнатной температуре. Для исследования ыли взяты In—Pb сплавы № 1 и 2. Промежуточные исследования поерхностного слоя сплава № 2 до установившегося процесса коррозии сплаов были проведены через 6 суток после начала коррозионного испытания. После установившегося процесса коррозии, через 12 суток, было проведено исследование поверхностного слоя сплавов № 1 и 2.

Как было показано в предыдущих работах, при указанных условиях оррозии, с поверхности нестойких сплавов в раствор, главным образом, ереходит индий, с поверхности стойких сплавов в раствор переходит олько индий.

На рис. 2 и 3 представлены полученные результаты радиометрических змерений снятых слоев с In—Pb сплавов. Как видно на рис. 2, индий в оверхностном слое In—Pb сплавов до коррозии (кривая *1*) распределен еравномерно. Известно, что многие сплавы образуют кристаллы с неравноерным распределением компонентов даже после отжига. Особенно отлиается по содержанию компонентов от основного состава граница разела кристаллов, что не устраняется даже при длительном отжиге плавов.

Радиометрические измерения показали, что глубина пор у In—Pb плава № 1, на поверхности которых могут адсорбироваться радиоактивые ионы индия, достигает 2 μ. На глубине от 2 до 12 μ наблюдается неавномерное распределение компонентов в сплаве, на поверхности сплава одержание индия пониженное, на глубине же 6—12 μ наблюдается повыенное содержание индия. В более глубоких слоях сплавов наблюдается олее равномерное распределение компонентов.

Как видно из рис. 2 (кривая *2*), коррозионное воздействие раствора ерной кислоты изменяет состав поверхностного слоя. Первый перегиб, казывающий на глубину пор на поверхности In—Pb сплава № 1, достиает 3 μ. На глубине от 3 до 12 μ наблюдается резкое уменьшение содер-

жания индия. В более глубоких слоях сплавов наблюдается равномерн распределение компонентов в сплаве.

На рис. 3 представлены кривые изменений состава в поверхностн слое коррозионно стойкого In—Pb сплава № 2.

Кривая *1* построена на основании радиометрических измерений снять слоев с поверхности In—Pb сплава до коррозии. Глубина пор на повер ности сплава немного превышает 1 μ. На глубине от 1 до 2 μ наблюдает повышенное содержание свинца, а на глубине от 2 до 5 μ — повышенн содержание индия. В глубинных слоях наблюдается более равномерн распределение компонентов в сплаве.

В процессе коррозии, через 6 суток (кривая *2*) на части образцов In—P сплава были определены изменения в составе поверхностного слоя. Ка

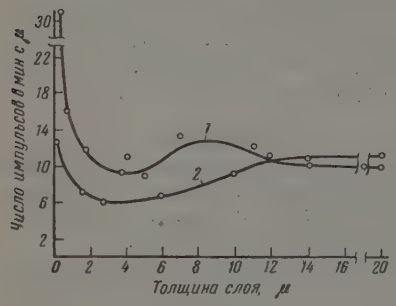


Рис. 2

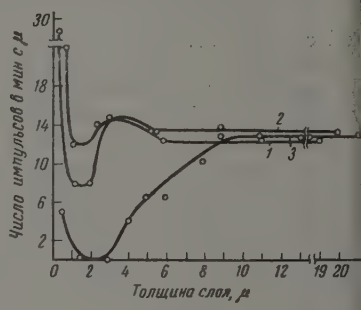


Рис. 3

Рис. 2. Состав поверхностного слоя сплава № 1. *1*— до коррозии; *2* — после коррози

Рис. 3. Состав поверхностного слоя сплава № 2. *1* — до коррозии; *2* — после корро зии через 6 суток; *3* — после коррозии через 12 суток

видно из рисунка, глубина микропор с поверхности сплава мало измени лась. Резко уменьшилось содержание индия на глубине 1—2 μ. Боле глубокие слои остались без изменения.

Исследования поверхностного слоя In—Pb сплавов после установивше гося процесса коррозии, через 12 суток (кривая *3*), показывают больши изменения в составе поверхностного слоя.

Глубина микротрещин с поверхности достигает 1,5 μ, от 1,5—3 μ нахо дится слой, в котором отсутствуют атомы индия, далее от 3 до 9 μ наблюда ется постепенное повышение содержания индия до содержания, соответ ствующего составу сплава.

Проведенные исследования показывают, что в кристаллических решет ках поверхностного слоя сплава на границе с коррозионными средами ато мы находятся в «особом состоянии», которое отличает поверхностный сло от основного металла. «Особое состояние» атомов, главным образом, ха рактеризуется тем, что многие атомы поверхностного слоя не гранича со всех сторон с соседними атомами компонентов, а находятся на границ с вакантными местами в кристаллической решетке сплава.

Поверхностный слой можно подразделить на два участка, первый и которых с поверхности сильно испещрен микропорами, т. е. объединен ными вакантными местами в кристаллической решетке, куда могут про никать жидкие растворы, второй, располагающийся глубже — менее раз рыхлен, и разрыхленность его обуславливается, вероятно, неболь шим содержанием вакантных мест в кристаллических решетка сплава.

Вакантные места на границе металл — раствор образуются в результа те перехода атомов нестойкого компонента в раствор. Вакантные места

убинных слоях поверхности, вероятно, образуются вследствие возник-
вения диффузионных процессов. Диффузионный характер происходя-
х процессов в поверхностном слое на границе с коррозионными средами
тверждается полученными данными об изменении состава поверхност-
х слоев и электронно-микроскопическими исследованиями поверхности
таллов и сплавов.

Электронно-микроскопические снимки поверхности коррозионностой-
х сплавов показывают, что пористость их поверхности после коррозии
изменилась, несмотря на то что около 50% атомов из кристаллических
петок поверхностного слоя сплава перешло в раствор.

Образование малопористого слоя на поверхности металла после разрых-
ния его коррозионной средой можно отнести за счет перегруппировки
омов. Если бы не наблюдалась перегруппировка атомов в поверхност-
м слое, разрыхленность последнего все время увеличивалась бы, пока на
верхности не остался скелет кристаллической решетки из атомов стой-
го компонента, или оставшиеся атомы стойкого компонента, потеряв
язь между собой, не начали бы отваливаться в раствор. На основании
лученных данных также можно объяснить механизм образования кор-
зионного поверхностного слоя.

Промежуточные коррозионные испытания через 6 суток показывают,
в раствор переходит только индий, причем сплав на поверхности обо-
дается свинцом.

Слой свинца на поверхности сплава до полного удаления из него индия
обнаружен. Анализы коррозионных растворов также показывают
утствие свинца.

И только после установившегося процесса коррозии через 12 суток
сле удаления с поверхности индия образуется поверхностный слой
свинца толщиной до 2 μ. Глубже до 12 μ обнаруживается слой
лава с увеличивающимся содержанием индия до содержания его,
тветствующего составу сплава.

На основании проведенных исследований можно заключить, что обра-
зование поверхностного слоя при установившемся процессе коррозии спла-
зависит от содержания компонентов в сплаве, скорости растворения
тойкого компонента сплава и скорости перегруппировки атомов в нем.

Применение метода радиоактивных изотопов дало возможность опре-
лить глубину микропор в поверхностном слое до и после коррозии, а
же более точно, по сравнению с аналитическими методами, определить
щину и состав образующегося поверхностного слоя In—Pb сплавов, гра-
ничащих с коррозионной средой, и выяснить механизм образования корро-
нного поверхностного слоя.

Выводы

1. Глубина микропор у In до коррозии равна ~3 μ, после коррозии
личивается до 7 μ.
2. Глубина микропор у Pb до коррозии равна ~2 μ, после коррозии —
μ.
3. Глубина микропор у нестойких In—Pb сплавов до коррозии равна
μ, после коррозии ~3 μ.
4. Глубина микропор у стойких In—Pb сплавов до коррозии равна
μ, после коррозии ~2,5 μ.
5. При выдержке в течение 10 мин. металлов в неагрессивном растворе
топный обмен проходит только между поверхностью металлов и спла-
и их ионами в растворе.
6. В процессе коррозии через 6 суток у In—Pb сплавов были обнару-
ны изменения в составе поверхностного слоя, выразившиеся в резком
ньшении содержания индия.

7. После установившегося процесса коррозии через 12 суток обра-
вавшийся на поверхности слой In—Pb сплавов, на глубину до 2 μ, состо
из свинца. Глубже, от 2 до 9 μ, наблюдается постепенное повышение
держания индия, после чего состав соответствует составу сплава.

Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
20.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Граф, Вестн. науки и техники, № 5, **12**, 1933.
2. Е. Черкашин, Е. Гладышевский и П. Крипякевич, На
зап. Львовск. гос. ун-та, **13**, 69, 1949; **21**, 84, 1952.
3. G. Hevesy, Phys. Z., **16**, 52, 1915.
4. G. Hevesy und M. Biltz, Z. Phys. Chem., **513**, 271, 1929.
5. В. Г. Хлопин, Тр. Радиевого ин-та, Химиздат, 38, 1938.
6. А. Е. Полесицкий, Докл. АН СССР, **24**, 540, 1939; **45**, 254, 1944.
7. M. Coffin and J. Tingler, J. Chem. Phys., **47**, 5, 502, 1949.
8. А. Н. Мурин, Докл. АН СССР, **74**, 65, 1950.
9. Н. Б. Мюллер и В. А. Плесков, Докл. АН ССР, **74**, 323, 1950.
10. M. Haissinsky, M. Coffin, et Varjabedian, J. Chim. phys.,
212, 1948.
11. M. Coffin, C. R., **231**, 697, 1950.
12. И. А. Грузин, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., **3**, 353, 1953.
13. В. И. Архаров, А. Р. Герасимов, И. А. Грузин, Физика метал
и металловедение, **2**, 294, 1956.
14. Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан, Ж. физ. химии, **30**, 651, 195
15. Н. Н. Грацианский и Н. А. Богачева, Ж. физ. химии, **32**, 875, 19

A STUDY OF THE RESISTANCE TO CORROSION OF SOLID METALLIC SOLUTIONS WITH THE AID OF THE RADIOTRACER METHOD. THE SYSTEM In—Pb

N. N. Gratsianskiĭ **and** ***N. A. Bogacheva*** *(Kiev)*

Summary

In the work the mechanism of formation of a surface layer on solid In—Pb soluti
has been studied using radioactive isotopes. The corrosion studies were carried out
1% H_2SO_4 solution at room temperature. The depth of the micropores in the surface
the alloys before and after corrosion was determined. These were:

1. for In ~3μ before corrosion, increasing to 7μ after corrosion;
2. for Pb ~2μ before corrosion and 4 μ after corrosion;
3. for non-resistant In—Pb alloys ~1 μ before corrosion and ~3 μ after corrosi
4. for resistant In—Pb alloys ~1 μ before corrosion and ~2.5 μ after corrosio

On submersion for 10 minutes in a non-aggressive solution isotopic exchange ta
place only between the surface of the metals and alloys and their ions in solution.

In the process of corrosion changes in the composition of the surface layer of In—
alloys were found after 6 days, there being a sharp fall in the indium content.

On the establishment of steady state in the corrosion process, after 12 days,
layer formed on the surface of In—Pb alloys for a depth up to 2 μ consists of lead. F
ther down from 2 to 9μ, there is a gradual increase in the indium content, following wh
the composition becomes that of the alloy proper.

It may thus be inferred that the depth of the surface layer to which radioactive i
topes penetrate corresponds to that of the corrosion layer formed. In non-aggressive me
where no corrosive destruction of the alloy surface is observed, there is no diffusion
radioactive isotopes in the surface layer.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

УРАВНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДВОЙНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Э. А. Гюннер

Вопросу о зависимости плотности и удельного объема жидких раство- от концентрации посвящен ряд работ [1—5]. Однако до сих пор не уда- ь теоретически вывести уравнение, с достаточной степенью точности ражающее плотность как функцию концентрации растворенного веще- а. Эмпирические уравнения плотности, найденные для некоторых двой- к систем [6—8], как правило, не могут быть распространены на другие темы.

Нами была поставлена задача найти уравнение плотности, которое ержало бы небольшое число эмпирических коэффициентов и могло бы ть распространено на большое число двойных водных растворов при ранении математической структуры уравнения.

Эмпирическое уравнение плотности и клас- фикация растворов по поведению функции отности. Для решения поставленной задачи применен статисти- кий метод обработки опытных данных, приведенных в [9]. В результа- исследования совокупности водных растворов 165 соединений, из кото- к 161 являются электролитами и четыре — неэлектролитами, установ- о, что искомое уравнение может быть выражено формулой

$$d = d_0 - \ln [1 - B(p)\, p], \tag{1}$$

d и d_0 — плотности раствора и растворителя, p — весовая доля рас- ренного вещества. Функция $B(p)$, названная нами функцией плотности, 159 систем из изученных 165 точно выражается либо уравнением пря- й, либо уравнением ломаной, состоящей из двух или нескольких прямо- нейных отрезков, т. е.

$$B(p) = B(0) + \beta p, \tag{2}$$

$B(0)$ и β — коэффициенты, определяемые эмпирически для каждого рас- ренного вещества и постоянные либо на всем интервале концентра- , либо на более или менее значительных участках его. Назовем коэф- циент $B(0)$ «модулем плотности», β — «мерой уклона». При подстановке в (1) имеем

$$d = d_0 - \ln [1 - (B(0) + \beta p)\, p]. \tag{3}$$

Степень согласованности опытных и рассчитанных согласно уравне- (3) значений плотности довольно высока, что иллюстрируется табл. 1 , в которых сопоставлены опытные $d_{оп}$ и расчетные $d_{расч}$ значения плот- тей растворов йодида натрия при 20°С ([9], стр. 327) и гидросульфида ия при 18°С ([9], стр. 336). Как видно из табл. 1 и 2, разности $- d_{расч}| \leqslant 0{,}0003$.

Подобная согласованность опытных и рассчитанных по уравнению величин характерна почти для всех исследованных растворов.

Статистический анализ коэффициентов B(0) и β показывает, что зна- ие модуля плотности зависит от плотности растворенного вещества,

Таблица

Опытные и расчетные значения плотности растворов NaJ

$t = 20°0$; $d_0 = 0,9982$; $B(\overline{p}) = 0,767 + 0,262\ p$

p	$d_{оп}$	$d_{расч}$	$d_{оп} - d_{расч}$	p	$d_{оп}$	$d_{расч}$	$d_{оп} - d_{ра}$
0,01	1,0060	1,0059	0,0001	0,16	1,1366	1,1368	—0,000
0,02	1,0138	1,0137	0,0001	0,20	1,1769	1,1772	—0,000
0,04	1,0298	1,0298	0,0000	0,24	1,2201	1,2203	—0,000
0,06	1,0463	1,0463	0,0000	0,28	1,2663	1,2665	—0,000
0,08	1,0633	1,0633	0,0000	0,35	1,3556	1,3556	0,000
0,10	1,0808	1,0808	0,0000	0,40	1,4271	1,4270	0,000
0,12	1,0988	1,0989	—0,0001	0,50	1,5942	1,5942	0,000

Таблица

Опытные и расчетные значения плотности растворов KHS

$t = 18°C$; $d_0 = 0,9986$; $B(p) = 0,589—0,094\ p$

p	$d_{оп}$	$d_{расч}$	$d_{оп} - d_{расч}$	p	$d_{оп}$	$d_{расч}$	$d_{оп} - d_{ра}$
0,01	1,0045	1,0045	0,0000	0,18	1,1072	1,1071	—0,000
0,02	1,0105	1,0104	0,0001	0,20	1,1196	1,1196	0,000
0,04	1,0224	1,0223	0,0001	0,24	1,1447	1,1446	0,000
0,06	1,0343	1,0342	0,0001	0,28	1,1701	1,1701	0,000
0,08	1,0463	1,0463	0,0000	0,35	1,2152	1,2150	0,000
0,10	1,0583	1,0583	0,0001	0,40	1,2479	1,2478	0,000
0,12	1,0704	1,0704	0,0000	0,45	1,2810	1,2809	0,000
0,14	1,0826	1,0826	0,0000	0,50	1,3144	1,3147	—0,000

как видно из рис. 1, где сопоставлены модули плотности и сами плотно растворенных веществ d_1 для 114 растворов. Эта зависимость носит хара тер тенденции. Исходя из способа наименьших квадратов, установле что функция

$$B(0)_{теор} = 1 - e^{d_0 - d_1}$$

удовлетворяет наименьшей сумме квадратов разностей $[B(0) - B(0)_{те}$ при подчинении этих разностей нормальному закону распр деления ошибок Гаусса. Среднее арифметическое значение меры у лона для начальных участков растворов 165 соединений $\beta_{ср} = 0,00$ т. е. является величиной, мало отличной от нуля. Согласно теоре Чебышева математическое ожидание β тоже должно быть равным нул В связи с этим среднее статистическое уравнение плотности может бы выражено формулой

$$d = d_0 - \ln\left[1 - (1 - e^{d_0 - d_1})\, p\right].$$

Реальные растворы, точно следуя уравнению (3), более или менее замет отклоняются от среднего статистического уравнения (4).

Поведение функции $B(p)$ может быть положено в основу классифи ции растворов по плотности.

Растворы, для которых функция плотности выражается ординарн прямой, названы нами «растворами I типа». Из исследованных 165 р творов к ним могут быть отнесены 65 или 39,4%, в том числе раство KCN (15°C) (рис. 2), $K_2Cr_2O_7$ (20°C), NaCNS (18°C), NaJ (20°C), KJ (20° $Be(NO_3)_2$ (18°C) (рис. 2), KHS (18°C) (рис. 2), NH_4Cl (20°C) и другие.

Растворы, для которых функция плотности выражается ломаными пр мыми или кривыми, получили название «растворы II типа». К ним относ ся 100 систем (60,6% от совокупности). Растворы II типа подразделяют на две группы.

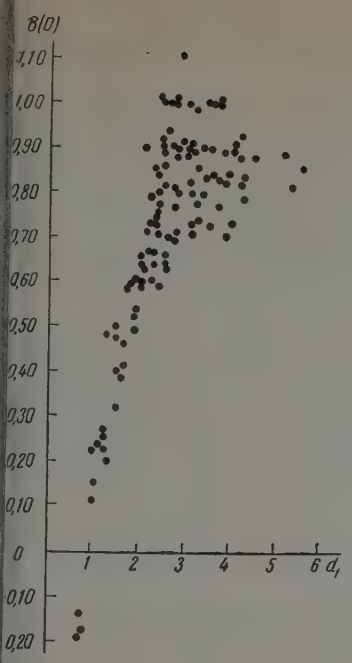


Рис. 1

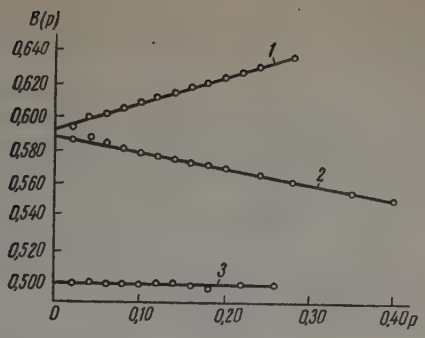


Рис. 2

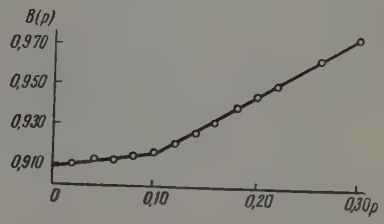


Рис. 3

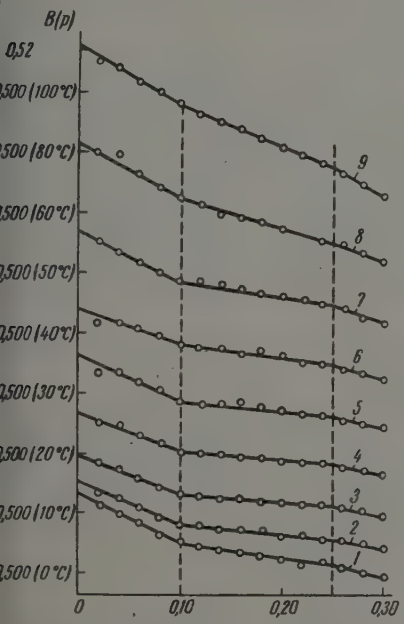


Рис. 4

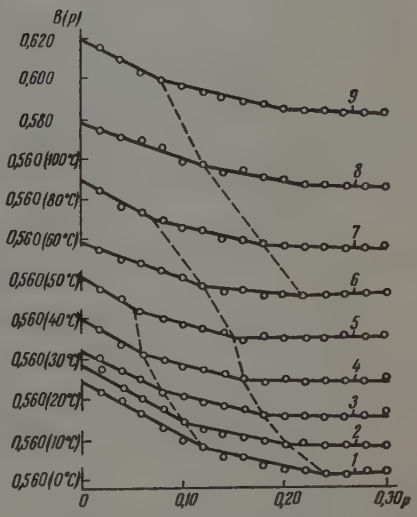


Рис. 5

с. 1. Зависимость величины $B(0)$ от плотности растворенного вещества d_1

с. 2. Изотермы функции плотности $B(p)$ растворов I типа: *1* — $Be(NO_3)_2$ (18°C); *2* — KHS (18°C); *3* — KCN (15°C)

с. 3. Изотермы функции плотности $B(p)$ растворов Na_2WO_4 при 20°C (раствор II типа)

с. 4. Изотермы функции плотности $B(p)$ растворов HCl: *1* — 0°, *2* — 10°, *3* — 20°, *4* — 30°, *5* — 40°, *6* — 50°, *7* — 60°, *8* — 80°, 9 — 100°C

с. 5. Изотермы функции плотности $B(p)$ растворов LiCl: *1* — 0°, *2* — 10°, *3* — 20°, *4* — 30°, *5* — 40°, *6* — 50°, *7* — 60°, *8* — 80°, 9 — 100°C

Первая группа. График функции $B(p)$ представляет ломан характеризующуюся наличием изломов и состоящую из двух или несколь ких прямолинейных отрезков (рис. 3). К этой группе относятся раств 94 соединений (57,0%). Из них растворам 62 соединений отвечают граф из двух участков, 27 веществам — из трех участков, пяти соединениям графики из четырех и более участков.

Вторая группа. График функции $B(p)$ содержит криволин ный участок. В группе всего 6 веществ (3,6%): $Cr_2(SO_4)_3$, H_2SeO_4, HN H_3PO_4, KH_2PO_4, $ZnCl_2$.

Изломы функции плотности и процессы гид тации. В настоящее время различают два типа гидратации: прочн химическую (первичную) и слабую физическую (вторичную) [10]. Хи ческая гидратация присуща не всем ионам [11], в то время как физичес гидратация, очевидно, имеет место у всех ионов. Появление изло функции плотности $B(p)$ может быть объяснено изменением химичес гидратации растворенного вещества в растворе. Были исследованы совок ности изотерм функции $B(p)$ растворов пяти соединений* (HCl, K_2C LiCl, NaCl, $NaNO_3$), образующих растворы II типа, в интервале от 0 до 100 с целью выявления влияния температуры как фактора химического ра весия на поведения изломов функции $B(p)$.

Установлено, что изломы на изотермах $B(p)$ растворов хлористово родной кислоты (рис. 4) и карбоната калия точно отмечают стехиомет ческим отношением компонентов: $HCl \cdot 18H_2O$ ($p=0{,}101$), $HCl \cdot 6H_2O$ ($=0{,}252$), $K_2CO_3 \cdot 18H_2O$ ($p=0{,}299$), и не смещаются с изменением темпе туры. Изломы на изотермах $B(p)$ растворов хлорида лития (рис. 5), х рида натрия и питрата натрия с повышением температуры смещаютс сторону уменьшения концентрации**.

В силу этого можно предположить, что вода и растворенное вещес способны образовывать гидраты двоякого рода. К первой категории мо быть отнесены сравнительно прочные гидраты: $HCl \cdot 18H_2O$, $HCl \cdot 6H$ $K_2CO_3 \cdot 18H_2O$. Этим гидратам отвечают сингулярные точки на изотер $B(p)$. Ко второй категории относятся малоустойчивые гидратные агре ты, которые могут существовать только находясь в динамическом рав весии с избытком растворителя. Поскольку реакция гидратации эк термична, то повышение температуры смещает равновесие в сторону гидратации и увеличения избытка растворителя, соответственно изло на изотермах $B(p)$ смещаются в сторону меньших концентраций раствор ного вещества.

Нам кажется, что поведение функции плотности может быть исполь вано при изучении процессов гидратации в растворах.

Выводы

1. Для водных растворов плотность может быть выражена как фу ция от весовой доли растворенного вещества p уравнением (3) с двумя пирическими коэффициентами, определяемыми опытным путем для ка дого растворенного вещества. Коэффициенты $B(0)$ и β постоянны л для всего интервала концентрации, либо для отдельных участков е

2. Исследование поведения функции плотности

$$B(p) = \frac{1 - e^{d_0 - d}}{p}$$

может быть использовано при изучении процессов гидратации в раствор

3. Уравнение плотности обладает точностью, достаточной для испо зования его на практике.

Крымский педагогический институт
им. М. В. Фрунзе
Симферополь

Поступила
23.VIII.1957

* Экспериментальные данные взяты из [12].

** Чтобы избежать частичного слияния изотерм $B(p)$ на рис. 4 и 5, ординаты к дой изотермы отсчитывались от нового начала.

ЛИТЕРАТУРА

. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб., 1887.
. G. Tamman, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften, Hamburg, 1907.
. К. В. Бирон, Сжатие при смешении нормальных жидкостей, СПб., 1912.
. Е. В. Бирон, Теория сжатия при смешении нормальных жидкостей, ЖРФХО, 46, 1914.
. П. Прозоров, Уч. зап. МГУ, физика, вып. 74, стр. 181, 189, Москва, 1944.
. J. S. Johnson, K. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4594, 1953.
. F. E. Critchfield, J. A. Gibson, J. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6044, 1953.
. R. Vaněček, Chem. listy, 50, 1494, 1956.
. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
. Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии, 30, 2160, 1956.
. A. M. Azzam, Z. Elektrochem., 58, 889, 1954.
. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5, Москва, 1930.

AN EQUATION FOR THE DENSITY OF BINARY AQUEOUS SOLUTIONS

E. A. Gyunner (Simferopol)

Summary

In the report the results are presented of a study of solutions of 165 compounds with spect to density. It has been found that the latter may be expressed by the empirical uation

$$d = d_0 - \ln [1 - B(p)\, p],$$

here d_0 is the density of the solvent and p — the weight fraction of the solute. For 65 compounds the function $B(p)$ is linear: $B(p) = B(0) + \beta p$ (solutions of the first type), whereas for the other solutions (second type) it is represented by a broken line (94 compounds), very rarely, by a curve.

The value of $B(0)$ and β is determined empirically. In the majority of cases the errors in the density determination with the aid of the equation do not exceed ± 0.0002. The presence of breaks in the $B(p)$ curve has been connected with changes in the hydration of the solute. The points of inflexion on the $B(p)$ isotherms of the solutions of HCl and K_2CO_3 are singular and correspond to the hydrates $HCl \cdot 18H_2O$, $HCl \cdot 6H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 18H_2O$. The points of inflexion of $B(p)$ for solutions of LiCl, NaCl and $NaNO_3$ with increasing temperatures shift in the direction of lower concentrations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 N

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ДЕГАЗАЦИИ ЖИДКОСТИ ПОД ВАКУУМОМ

Л. С. Сапиро

Процесс дегазации жидких металлов и сплавов в настоящее время п обретает важное значение для получения плотных, беспористых отлив что связано как с освоением промышленного производства мощн вакуумных установок, так и с внедрением вакуума в литейном произв ство [1].

Однако до сих пор теоретические основы процесса дегазации жидкос под вакуумом изучены недостаточно, что, естественно, затрудняет эффект ное использование вакуумной техники в литейном деле.

В настоящей работе исследовалось влияние поверхностей раздела интенсивность и степень дегазации жидкостей под вакуумом.

Экспериментальная часть

Процесс дегазации жидкости под вакуумом исследовался в установ состоящей из стеклянного колпака, притертого к стальной плите, тру проводов с вакуумметром, насоса и мотора.

Мощность мотора составляла 0,6 *квт*, производительность — 50 *л/м*

В вакуумную камеру помещались два стеклянных сосуда емкостью 150 наполненные газированной водой с одинаковой газонасыщенност причем первый сосуд имел чистую и гладкую внутреннюю поверхнос которая хорошо смачивалась с образованием краевых углов в предел 0—5°. Внутренняя поверхность второго сосуда была покрыта тонким сл парафина, который плохо смачивался и образовывал с газированной дой краевой угол порядка 100—110°.

Газовыделение в указанных сосудах имело различный характер.

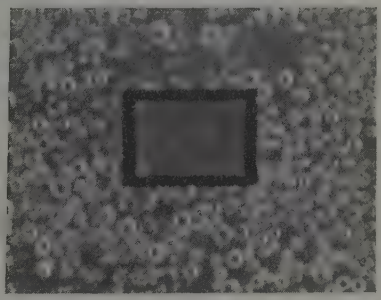
В первом сосуде при создании вакуума на поверхности стекла в отде ных «активных» точках быстро возникали, росли и отрывались мелкие, р мером менее 1 *мм*, газовые пузырьки. Скорость их развития и отрыва бы настолько велика, что при подъеме они образовывали своеобразн цепочку. По истечении 1,5 мин. скорости роста и отрыва пузырьков зам но снижаются, что указывает на снижение пересыщения жидкости газ и, наконец, газовыделение прекращается. Общая продолжительно пузырькового газовыделения составила 3 мин.

В отличие от струйчатого газовыделения в первом сосуде, во втор наблюдались беспорядочное выделение и отрыв крупных пузырьков, п чем диаметр их в момент отрыва в различных местах поверхности сост лял 4—4,5 *мм*. Это хорошо согласуется с закономерностями, установл ными А. Н. Фрумкиным и Б. Н. Кабановым [2], о влиянии смачиван (краевого угла) на диаметр пузырька в момент отрыва. Газовыделе во втором (парафинированном) сосуде шло более интенсивно, чем в перв и продолжалось 12 мин.

Таким образом при одинаковой глубине вакуума увеличение краев угла усиливает как интенсивность, так и степень дегазации. Чтобы окон тельно убедиться в этом, мы перелили жидкость из первого сосуда во в рой, а из второго в первый и снова создали вакуум. При этом установле

жидкость, которая была в сосуде с парафинированной поверхностью нтенсивно кипела в течение 12 мин., в чистом сосуде совершенно не да- а газовыделения, и, наоборот, жидкость из чистого сосуда, газовыде- ие которой продолжалось 3 мин., в парафинированном сосуде продол- ла дополнительно кипеть еще в течение 11 мин.

Описанный эксперимент наглядно показывает, что действие вакуума скорость и степень дегазации значительно усиливается при увеличении евого угла, и прекращение пузырькового газовыделения не характе- ует максимально возможной дега- ии жидкости под определенным уумом.



Причины, оказывающие влияние процесс газовыделения в зависи- сти от величины краевого угла атмосферном давлении, рассмат- зались нами ранее [3, 4].

Как видно из рисунка, выделение екислого газа из водного раствора ы при действии соляной кислоты исходит весьма активно на пара- нированной поверхности (вокруг моугольника), а не на поверхности того стекла (внутри прямоуголь- ка). Лишь при большой концентрации соды и кислоты на поверхности кла возникают одиночно расположенные газовые пузырьки.

Совершенно аналогичное явление происходит при дегазации жидкости д вакуумом.

Для сравнения рассмотрим процесс растворения цинка в 35%-ном рас- оре соляной кислоты при атмосферном давлении и под вакуумом. Наблю- ния показывают, что в процессе растворения цинка при атмосферном влении его поверхность покрывается большим числом газовых пузырь- в, которые оказывают экранирующее действие, уменьшая поверхность нтакта реагентов и, следовательно, скорость растворения. При этом рактер развития и всплывания газовых пузырьков также наблюдается ух видов: струйчатый и беспорядочный.

Следует, однако, указать, что более интенсивное растворение цинка провождается образованием мелких пузырьков, образующих струйча- е газовыделение. Рост крупных пузырьков происходил менее интенсив- , а в некоторых случаях мог быть зафиксирован только при длительном блюдении. Быстрое удаление пузырьков с поверхности цинка должно еличить скорость растворения.

Для характеристики влияния вакуума на скорость удаления газовых зырьков с поверхности цинка были проведены опыты с различным гружением пластинки в раствор. Испытываемые пластинки как до, так после эксперимента взвешивались. Результаты сведены в таблицу.

Давление, *мм* рт. ст.	Глубина погружения цинковой пластинки, *мм*	Вес пластинки, *г*		Скорость растворения, *г/мин*
		до опыта	после опыта	
760	50	2,772	2,643	0,0215
30	50	2,519	2,322	0,0403
760	100	2,445	2,04	0,0506
30	100	2,241	1,506	0,1225

Как при погружении пластинки на 50 *мм*, так и при погружении на 0 *мм* вакуум до 30 *мм* рт. ст. в среднем позволяет ускорить процесс ра- ворения цинка в два раза.

Выводы

1. Скорость газовыделения под вакуумом и степень дегазации завис от условий газовыделения и прежде всего от смачивания поверхности суда жидкостью.

2. С увеличением краевого угла скорость и степень дегазации увелич ваются.

Поступила
27.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, Вакуум в металлургии, Металлургиздат, 19
2. А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 7, 538, 1933.
3. Л. С. Сапиро, Цветные металлы, № 4, 55, 1956.
4. Л. С. Сапиро, Сварочное производство, № 10, 27, 1956.

THE EFFECT OF THE INTERPHASE ON THE INTENSITY AND DEGREE OF DEGASIFICATION OF A LIQUID UNDER VACUUM

L. S. Sapiro (Stalino)

Summary

The rate of evolution of a gas under vacuum and the degree of degasification dep on the conditions under which the gas is evolved and, above all, on the wetting of surface of the vessel by liquid.

The rate and degree of degasification increase with increasing contact angles

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

О ФОРМЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА С ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ

С. Г. Майрановский

Каталитическими волнами водорода в полярографии называют такие оцессы восстановления, которые протекают лишь в присутствии неко-ых, в конечном счете неизменяющихся, веществ — катализаторов, и ультатом которых является выделение водорода.

Существовало мнение, что действие катализаторов сводится к сниже-о энергии активации разряда ионов водорода, так что каталитические ны должны были бы иметь необратимый характер, и потенциалы их явления должны изменяться с pH раствора почти так же, как разряд ородных ионов. Это, однако, как уже указывалось [1], не согласуется пытом, по крайней мере, при катализе органическими катализаторами. к, потенциалы появления каталитических волн водорода, вызываемых калоидами, почти не зависят от pH [2], а потенциалы полуволн катали-ческих процессов, вызываемых метиленовой голубой и толуидиновой убой, с ростом pH даже становятся положительнее [3]. Кута и Дра-к [4] наблюдали каталитические волны, вызываемые пиридином после зряда ионов водорода. И, наконец, было показано [1], что некоторые ка-литические процессы имеют обратимую электрохимическую стадию.

В настоящей работе рассмотрены каталитические процессы с обратимой ектрохимической стадией (т. е., когда скорость электрохимической ста-и значительно превышает скорость остальных стадий) и выведены урав-ния волн, получаемых в различных условиях.

Вывод уравнений

При каталитическом выделении водорода на ртутном катоде вблизи ектродной поверхности протекают следующие процессы [1, 5, 6]. Ката-затор, могущий существовать в двух формах — электрохимически ак-ной кислотной BH^+ и неактивной основной B, в кислотной форме раз-кается на катоде, превращаясь в разряженный комплекс BH. Комплек-— свободные радикалы — димеризуются, регенерируя катализатор в овной форме и давая молекулу водорода. Далее основная форма ката-затора взаимодействует с донором протонов DH^+, присоединяет про-, превращаясь в кислотную, и весь цикл повторяется:

$$B + DH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BH^+ + D, \tag{1}$$

$$BH^+ + e^- \xrightarrow{E} BH, \tag{2}$$

$$2BH \xrightarrow{k_3} 2B + H_2. \tag{3}$$

именением к этой схеме метода расчета Брдички — Визнера [7—9] из ланса веществ в приэлектродном слое для каталитического тока были учены [1], следующие выражения:

$$i = \frac{\varkappa([BH^+]_0 - [BH^+]_s) + P\varkappa[B]_0 - R[BH^+]_s}{1 - P}, \tag{4}$$

$$i_{пр} = \varkappa([BH^+]_0 + P[B]_0)/(1 - P), \tag{5}$$

где

$$P = \frac{k_1 s F \mu_1 [DH^+]_s}{\varkappa + k_1 s F \mu_1 [DH^+]_s},$$

$$R = k_2 s F \mu_1 [D]_s (1 - P).$$

В этих уравнениях: i — каталитический ток, $i_{пр}$ — его предельн значение, $\varkappa$ — константа уравнения Ильковича (с $n=1$), принимаем одинаковой для всех форм катализатора, s — поверхность электрод F — число Фарадея, μ_1 — толщина реакционного слоя [7, 10] для реа ции (1). Индекс s относится к концентрациям на поверхности электрод 0 — в объеме раствора. В нейтральных и щелочных растворах каталити ский ток определяется главным образом скоростью образования BH^+ в пр электродном слое [по реакции (1)]; доля же BH^+, приносимая к электро из объема раствора путем диффузии, ничтожно мала. Это позволяет пр небречь диффузионными членами в выражениях для тока (4) и (5), т что они приобретают вид:

$$i = \frac{P\varkappa [B]_0 - R [BH^+]_s}{1 - P},$$

$$i_{пр} = P\varkappa [B]_0/(1 - P),$$

причем в нейтральной и щелочной средах $[B]_0 \approx c$, т. е. аналитическ концентрации катализатора в растворе.

В случае процессов с обратимой электрохимической стадией (2) т тенциал электрода определяет соотношение между концентрациями окс ленной $[BH^+]_s$ и восстановленной $[BH]_s$ форм катализатора. Величи $[BH^+]_s$ находится из (8) и (9):

$$[BH^+]_s = (i_{пр} - i)(1 - P)/R. \quad (1$$

$[BH]_s$ находится из баланса этой формы у электродной поверхности [

$$i = sF\mu_3 k_3 [BH]_s^2 + \varkappa' [BH]_s, \quad (1$$

где $\mu_3 = (D/k_3 [BH]_s)^{1/2}$ — толщина реакционного слоя для реакции [8, 10, 1], D — коэффициент диффузии, $\varkappa'$ — множитель, определяющ скорость удаления BH от электрода путем диффузии и имеющий разме ность константы уравнения Ильковича — $\varkappa$. Величина $\varkappa'$ обычно больш чем $\varkappa$, так как вследствие димеризации BH градиент их концентрац в приэлектродном слое выше, чем он был бы при чисто диффузионн их удалении. При низких значениях k_3 величина $\varkappa'$ совпадает с $\varkappa$.

Скорость димеризации BH обычно значительно превосходит скорос удаления их с электрода путем диффузии, поэтому, пренебрегая втор членом правой части (11), для $[BH]_s$ получим

$$[BH]_s = (i/sFk_3^{1/2}D^{1/2})^{2/3}. \quad (1$$

В забуференных растворах $[DH^+]_s = [DH^+]_0$ и $[D]_s = [D]_0$, поэто $P = const$ и $R = const$; учитывая это и подставляя в уравнение Нернс значения концентраций из (10) и (12), найдем уравнение каталитическ волны в забуференном растворе [1]:

$$E = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{2/3}}{i_{пр} - i}. \quad (1$$

Справедливость этого выражения была показана [1] на волнах, выз ваемых пиридином в боратных буферных растворах (см. кривую *1*, рис.

Рассмотрим каталитический процесс в небуферном растворе. В не тральной и щелочной средах донором протонов DH^+ является вода,

ряженным с ней основанием D — ионы гидроксила. Как следует из мы процесса, каждый каталитический цикл [реакции (1) — (3)] сопро- ждается образованием иона OH^-. Применяя для расчета скорости их ления с электрода уравнение Ильковича и считая, что в нейтральных и слабощелочных растворах при электролизе $[OH^-]_s \gg [OH^-]_0$, найдем

$$[D]_s = [OH^-]_s = i/\varkappa_{OH^-}, \tag{14}$$

$\varkappa_{OH^-}$ — константа уравнения Ильковича для OH^-.

Комбинируя далее (14), (7) и (10), получим

$$[BH^+]_s = (i_{пр} - i)\,\varkappa_{OH^-}/ik_2sF\mu_1. \tag{15}$$

ишина реакционного слоя каталитической реакции (1) определяется ско- тью связывания активной формы катализатора BH^+ ионами гидрок- ла [7, 8,10] и в общем случае

$$\mu_1 = (D/k_2[OH^-]_s)^{1/2}. \tag{16}$$

В небуферных растворах это выражение справедливо лишь для очень лых μ_1, когда концентрацию OH^- в пределах μ_1 можно считать рав- й $[OH^-]_s$.

С уменьшением концентрации $[OH^-]_s$ (что отвечает снижению тока) μ_1 растает, приближается к размерам диффузионного слоя и перестает висеть от $[OH^-]_s$. В этом предельном случае [11]:

$$\mu_1 = A\sqrt{Dt}, \tag{17}$$

t — период капания, A — константа порядка единицы.

Подставляя в уравнение Нернста значения $[BH]_s$ и $[BH^+]_s$ из (12) и) и учитывая (17), находим уравнение обратимой каталитической волны небуферных растворах при низких токах:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{i^{3/2}}{i_{пр} - i} + \frac{RT}{F}\ln\frac{k_2^{1/2}D\varkappa_{OH^-}}{k_2(sF)^{1/2}\cdot A\sqrt{Dt}} \tag{18}$$

и

$$E = \varepsilon_0' - \frac{RT}{F}\ln\frac{i^{3/2}}{i_{пр} - i}. \tag{19}$$

С ростом i увеличивается $[OH^-]_s$ и выше некоторых переходных зна- ний тока ($i_{перех}$), μ_1 подчиняется уже не (17), а (16), и в соответствии (14), (6) и (7), μ, R и P являются уже функциями i. Из (14) и (16) ходим, что $\mu_1 = (D\varkappa_{OH^-}/k_2i)^{1/2}$. Подставляя это значение в (6) и обоз- чая

$$Q = k_1sF\,[H_2O]_sD^{1/2}\varkappa_{OH^-}^{1/2}/k_2^{1/2}, \tag{20}$$

ходим, что $P = Q/(\varkappa i^{1/2} - Q)$. Подставляя это значение в уравнение (9) учитывая, что $[B] \approx c$, получим

$$i_{пр} = (cQ)^{2/3} = (k_1sF\,[H_2O])^{2/3}(D/\varkappa_{OH^-}/k_2)^{1/3}c^{2/3}, \tag{21}$$

е. предельный ток при $i > i_{перех}$ пропорционален $c^{2/3}$, а не c, как это ает место в случае волн в буферных растворах или в небуферных и малых токах. Аналогичным путем из (8) находим, что

$$i = cQ/i^{1/2} - sF(k_2iD/\varkappa_{OH^-})^{1/2}[BH^+]_s,$$

куда (учитывая, что $cQ = i_{пр}^{3/2}$) получаем

$$[BH^+]_s = \frac{i_{пр}^{3/2} - i^{3/2}}{isF\,(k_2D\,\varkappa_{OH^-})^{1/2}}. \tag{22}$$

Используя выражения (12) и (22), по формуле Нернста наход уравнение каталитической волны для $i > i_{перех}$:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{3/2}}{i_{пр}^{3/2} - i^{3/2}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_3^{1/2} \varkappa_{OH^-}^{1/2}}{k_2^{1/2} (sF)^{1/2} D^{1/2}} \quad (\text{(}$$

или

$$E = \varepsilon_0'' - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{3/2}}{i_{пр}^{3/2} - i^{3/2}}. \quad (\text{(}$$

Если ток в (23) и (24) выражен в микроамперах, то

$$\varepsilon_0'' = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_3^{1/2} \varkappa_{OH^-}^{1/2}}{k_2^{1/2} (sF)^{1/2} D^{1/2}} + 59\text{mV}. \quad (\text{(}$$

Для проверки выведенных уравнений исследовались каталитичес волны водорода, вызываемые пиридином, в растворах KCl и LiCl.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика. Полярограммы, как правило, снимались визуальном полярографе в термостатированной ячейке при 25 ± 0,1° С. Часть крив в частности дифференциальные, снималась на регистрирующем приборе ЦЛА Энер черметса системы С. Б. Цфасмана [12]. Капилляр капельного электрода имел лопато для принудительного отрыва капель [13]. Его m и t имели значения соответств но 3,82 *мг/сек* и 0,26 *сек* при высоте 50 *см* рт. ст. Анодом служил выносной насыщ ный каломельный электрод, отделенный от основного раствора агаровым мости с KCl. Значения силы тока исправлялись на остаточный ток. Потенциал капельн электрода измерялся потенциометрически по отношению к вспомогательному на щенному каломельному электроду. В значения потенциалов вносилась поправка падение напряжения в растворе между концом сифона вспомогательного электр и капельным электродом. Исследуемые растворы освобождались от кислорода воз ха продуванием азота, предварительно насыщенного водяными парами при 25 Кроме обычных волн в ряде случаев снимались волны Фурнье [14, 15], представл щие собой зависимость постоянной слагающей тока от потенциала при наложен на электрод помимо постоянного, также небольшого синусоидального напряжен Синусоидальное напряжение от генератора звуковой частоты подавалось через м лиамперметр на сопротивление, включенное последовательно в цепь капельн электрода. Обычно на электрод подавалось переменное напряжение 50 mV часто 100 *гц*.

Реактивы. Использовавшийся в качестве поверхностно-активного вещес бензолсульфонат тетраэтиламмония получался в виде осадка при стоянии в тече нескольких суток в растворе криоскопически-чистого бензола эквимолекуляр количеств чистого триэтиламина и перегнанного в вакууме этилового эфира бен сульфокислоты. Осадок отфильтровывался, тщательно промывался сухим серн эфиром и сушился в токе сухого азота (гигроскопичен) при комнатной температу Приготовленный из чистых реактивов бензолсульфонат тетраэтиламмония не нужда ся в очистке; очистка его может быть осуществлена растворением в малом количес спирта с последующим осаждением большим количеством эфира. Этиловый эфир б золсульфокислоты готовился смешением бензолсульфохлорида и избытка 60%-н этилового спирта с постепенным приливанием (3—4 часа) при температуре не вы +5° 15%-ного раствора едкого натра до получения слабой, но устойчивой щелоч реакции по фенолфталеину. После двухчасовой выдержки при той же температ смесь разбавлялась большим количеством ледяной воды, выпавшее масло — эти вый эфир бензолсульфокислоты — отделялось, промывалось водой и сушилось Са

Боратные буферные растворы готовились растворением борной кислоты («х. в ~ 0,1N растворе LiOH; их pH определялся при помощи потенциометра ЛП Хлористый калий и хлористый литий имели квалификацию «х. ч.», бура — «ч. д. они употреблялись без дальнейшей очистки. Пиридин, квалификации «ч.», суши над твердой щелочью и разгонялся с отбором узкокипящей фракции.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость между $i_{пр}$ и концентрацией п ридина c в 0,1 N KCl. При токах ниже $i_{перех}$ (с данным капилляр $i_{перех}$ занимает область 1 — 3 μA) $i_{пр}$ пропорционален c (рис. 1,*б*); при $i_{пр}$

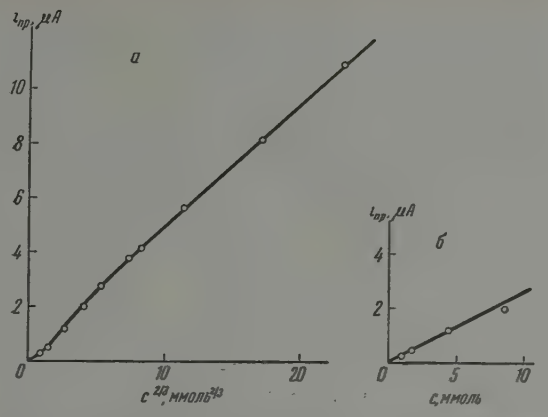


Рис. 1. Зависимость предельного тока каталитической волны водорода от концентрации пиридина в 0,1 N растворе KCl: a — $i_{пр} = f(c^{2/3})$; $б$ — $i_{пр} = f(c)$

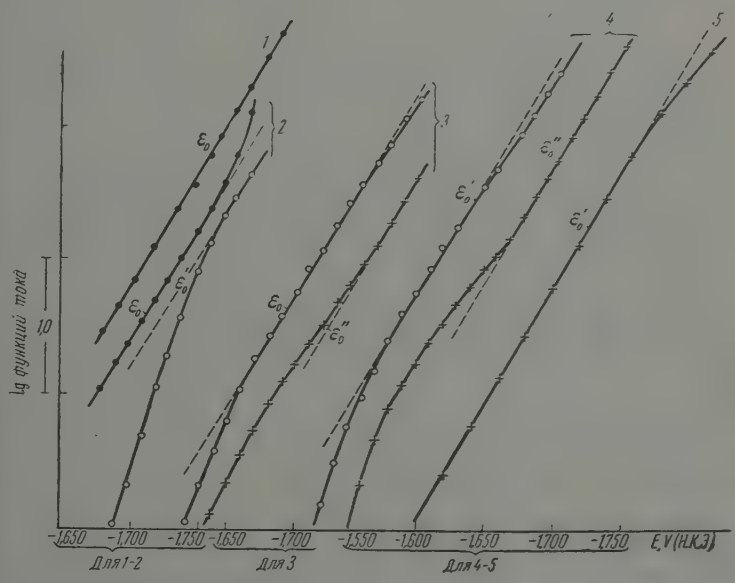


Рис. 2. Каталитические волны водорода при различной концентрации пиридина. Точки — $\lg \frac{i^{2/3}}{i_{пр} - i} - E$; кружки — $\lg \frac{i^{2/3}}{i_{пр} - i} - E$; крестики — $\lg \frac{i^{2/3}}{i_{пр}^{2/3} - i^{2/3}} - E$. *1*—волна в 0,1 M растворе буры; *2—3*—в 0,1 N KCl; *4* — в 0,5 N KCl; *5* — в 0,1 N LiCl. Точки, помеченные ε_0, отвечают потенциалам, при которых логарифм соответствующей функции тока равен нулю

$> i_{перех}$ предельный ток подчиняется (21), т. е. пропорционален $c^{2/3}$ (ри 1,*а*). Как и следовало ожидать, $i_{пр}$, имеющий значение ниже $i_{перех}$, р тет с уменьшением h_{Hg} — высоты рт. ст. [1], тогда как $i_{пр} > i_{пе}$ от нее не зависит. На рис. 2 приведены кривые зависимости то от потенциала, выраженные в виде функций: $\lg i^{2/3}/(i_{пр} - i) - E$ (точк ми), $\lg i^{3/2}/(i_{пр} - i) - E$ (кружками) и $\lg i^{5/3}(i_{пр}^{3/2} - i^{3/2}) - E$ (крестикам Кривая *1*, приведенная для сравнения, представляет каталитическую во ну в 0,1 *М* растворе буры, кривая *2* — волну в 0,1 *N* KCl при очень ни ком значении тока ($i_{пр} = 0{,}258$ μA, $c = 0{,}8$ *ммоль*); верхняя часть этой кр вой подчиняется уравнению (19), однако нижняя — при $i < 0{,}15$ μA уравнению (13), справедливому для забуференных растворов.

Такой характер волны объясняется наличием небольшой буферной е кости раствора, заметной лишь при низких токах. Кривые *3* отвеча волне с $i_{пр} = 5{,}83$ μA; верхняя часть ее в соответствии с теорией по чиняется (24), средняя — (19) и, наконец, нижняя — (13). Кривые *4* предст вляют волну при очень высокой *c* (0,21 *М*) в 0,5 *N* KCl; она также оп сывается уравнениями (13), (19), (24). Кривая *5* отвечает каталит ческой волне в 0,1 *N* LiCl ($c = 20$ *ммоль*, $i_{пр} = 3{,}65$ μA).

Из приведенных графиков следует, что выведенные уравнения хоро согласуются с данными опыта. Из экспериментальных данных можно оп нить значения констант k_1 и k_2, которые в случае небуферных раствор характеризуют взаимодействие катализатора лишь с H_2O и OH^- (но с компонентами буферной смеси). Из рис. 1 следует, что $Q = 0{,}343 \cdot 10$ $A^{3/2}$ *л/моль*; принимая во внимание, что $k_1[H_2O]/k_2 = K = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ (сч тая приближенно величину константы диссоциации пиридина *K* одинак вой в воде и растворах солей) и подставляя значения: $\varkappa = 4{,}05$ μA/*ммо* (равное $\varkappa$ восстановления N-метилпиридиния), $s = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2} и D $= 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек* (вычисленный из $\varkappa$), из (20) находим: $k_2 = 4{,}6 \cdot 10^{11}$ $k_1 = 14$ *л/моль сек*. Значение k_2, характеризующее скорость взаимоде ствия пиридиния BH^+ с OH^-, близко по порядку величины к аналоги ной константе взаимодействия ионов аммония с гидроксилом, найденн совершенно другим методом [16].

Опыт показывает, что при очень высокой концентрации пиридин превышающей концентрацию фона, каталитическая волна растягивает вдоль оси потенциалов, приобретает необратимый характер, ее предел ный ток несколько возрастает против значений, определяемых по (2 и после достижения предельного тока на волне появляется снижен тока, характерное для необратимых каталитических волн водорода [Вопрос о необратимых каталитических волнах водорода являет предметом отдельного сообщения и поэтому здесь не рассмат вается.

Необходимо отметить, что в предыдущей работе [1] при расчете и k_2 из данных, полученных в 0,1 *М* растворе буры, значение μ_1 рассчит валось по уравнению (17), так как предполагалось (на основании того фа та, что $i_{пр}$ падает с увеличением h_{Hg}), что μ_1 в этих условиях достигает разме диффузионного слоя. Однако сопоставление $i_{пр}$ волн при различных показывает, что при pH = 9,2 величина μ_1 намного меньше толщины д фузионного слоя и должна находиться по (16).

Расчет констант для волн в растворе буры [1] при нахождении μ_1 (16) дает: $k_1 = 4{,}5$, $k_2 = 1{,}5 \cdot 10^{12}$, $k_3 = 4{,}5 \cdot 10^{15}$ *л/моль сек*. Эти значен несколько отличаются от величин, найденных для волн в растворе KCl, т как в буферном растворе они характеризуют суммарную скорость взаим действия катализатора и с водой, и с компонентами буфера.

Для расчета k_3 по (25) необходимо знать величину нормального пот циала E_0. Для грубой оценки k_3 можно предположить, что E_0 близко E^* [1, 17, 18], т. е. потенциалу точки пересечения обычной волны волной Фурнье [14, 15], тогда из (25) для k_3 получается значен $6 \cdot 10^{15}$ *л/моль сек* ($\varepsilon_0 = -1{,}730$, $E^* = -1{,}728$ V).

Волны при заторможенной димеризации. Используя значение k_3, можно оценить толщину реакционного слоя димеризации радикалов μ_3. Из определения μ_3 и (12) для $i=1\mu A$ следует, что $\mu_3 \approx 4\cdot 10^{-7}$ *см*. С ростом i величина μ_3 падает. Таким образом димеризация радикалов протекает в слое, близком к мономолекулярному. Это наводит на мысль, что добавление поверхностно-активных веществ должно в какой-то мере затормозить процесс (3), и при достаточной их концентрации удаление радикалов BH с поверхности электрода будет происходить главным образом путем диффузии. В этих условиях в правой части

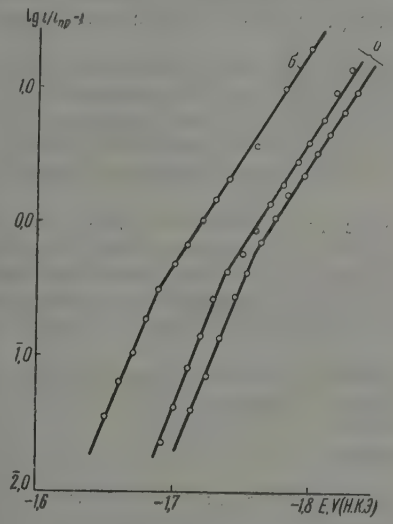


Рис. 3

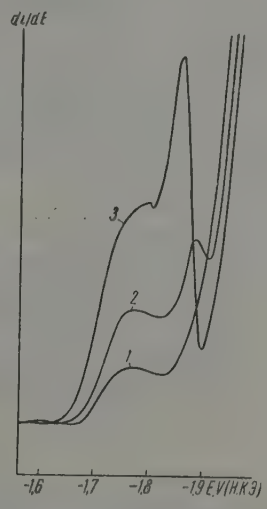


Рис. 4

Рис. 3. Каталитические волны в буферных растворах в присутствии 0,1 *N* бензолсульфоната тетраэтиламмония

Рис. 4. Дифференциальные полярограммы каталитических волн в присутствии бензолсульфоната тетраэтиламмония. Концентрация пиридина возрастает от 1 до 3

равнения (11) следует пренебречь уже не вторым членом, а первым, так о при подстановке в уравнение Нернста $[BH]_s$ из (11) и $[BH^+]_s$ для буференного раствора из (10) найдем, что

$$E = E_0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{i}{i_{пр}-i} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\varkappa'(1-P)}{R} = E_{1/2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{i}{i_{пр}-i}, \qquad (26)$$

е. уравнение волны, сходное по форме с выражением для обычного обратимого процесса. Для проверки этого выражения снимались каталитические волны, катализируемые пиридином, на фоне раствора 0,1*M* по буре 0,1*N* по бензолсульфонату тетраэтиламмония, являющемуся поверхностно-активным веществом.

Присутствие его не влияет на обратимость волн (потенциал точки перегиба обычной волны с волной Фурнье E^* сохраняет свое значение — 778V, характерное для волн в 0,1*M* растворе буры [1]) и лишь при высоких токах несколько снижает их высоту и изменяет форму. Так, $i_{пр}/c$ в растворе буры в присутствии бензолсульфонаттетраэтиламмония равно 6—1,7 μA/*ммоль* (несколько падает с ростом *c* пиридина), тогда как в растворе одной лишь буры эта величина равна const=1,98. На рис. 3,*а*

приведены кривые в координатах $\lg i/(i_{пр}-i)-E$ для каталитических во при концентрациях пиридина 0,73 и 1,4 *ммоль* ($i_{пр}$ = 1,22 и 2,24 μA). Ни няя часть кривых, где μ_3 больше, подчиняется уравнению (13), т. е. бе золсульфонат тетраэтиламмония не изменяет форму волны, и в предел ошибок опыта (1—2 mV) не изменяет потенциала ε_0 (который для во в растворе буры равен 1,759V [1]). Эти факты лишний раз свидетельств ют о том, что скорость и прямой и обратной электрохимических реакц значительно превышает скорость других стадий процесса и на них влияет бензолсульфонат тетраэтиламмония и что каталитическая реа ция (1) в случае обратимой волны действительно протекает в объе раствора, а не с адсорбированными на ртутной поверхности частицами к тализатора.

Верхняя часть кривых (рис. 3), где сила тока выше и μ_3 становит меньше, подчиняется уже уравнению (26), т. е. поверхностно-активн вещество действительно препятствует димеризации радикалов BH электродной поверхности. Те же явления наблюдаются и в литий-бора ных буферных растворах (pH=8,3) в присутствии бензолсульфоната тетр этиламмония (рис. 3,*б*).

Необходимо отметить, что в присутствии бензолсульфоната тетр этиламмония уже при с = 1,4 *ммоль* на полярограммах вслед за катал тической волной и непосредственно перед разрядом фона появляется н вая волна. Эта волна особенно четко видна на дифференциальных кривы приведенных для трех концентраций пиридина на рис. 4. Природа эт волны пока не выяснена.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодари акад. А. Н. Фрумкина за обсуждение вопроса.

Выводы

1. Выведены уравнения полярографических волн при каталитическ выделении водорода в небуферных растворах в случае обратимой электр химической стадии. При низких значениях каталитического тока вол описывается уравнением (19), причем ее предельный ток изменяется л нейно с концентрацией катализатора. При высоких значениях тока кат литическая волна описывается уравнением (24) и ее предельный ток изм няется пропорционально концентрации катализатора в степени $^2/_3$.

2. На примере каталитических волн водорода, вызываемых пиридино в растворах KCl и LiCl показана правильность выведенных уравнений, следовательно, и справедливость предложенной ранее [1] схемы возни новения каталитической волны водорода.

3. Из экспериментальных данных вычислены значения констант ск ростей реакций пиридина с водой при 25°:

$$C_5H_5N + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+ + OH^-, \quad k_1 = 14 \; л/моль\ сек$$

и

$$C_5H_5NH^+ + OH^- \rightarrow C_5H_5N + H_2O, \quad k_2 = 4{,}6 \cdot 10^{11} \; л/моль\ сек;$$

а также приближенно оценена константа скорости димеризации радикал $C_5H_5NH(2C_5H_5NH \rightarrow 2C_5H_5N + H_2)$ $k_3 = 6 \cdot 10^{15}$ *л/моль сек*.

4. Показано, что поверхностно-активные вещества затрудняют дим ризацию радикалов C_5H_5NH на электродной поверхности; в этом случ в забуференном растворе каталитическая волна описывается уравнени $E = E_{1/2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_{пр} - i}$. Отмечено, что поверхностно-активные вещест лишь незначительно снижают предельный каталитический ток обратим волны в буферном растворе и не влияют на ее потенциал ε_0.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
4.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 114, 1272, 1957.
. H. F. W. Kirkpatrick, Quart. J. Pharm. pharmac., 20, 87, 1947.
. M. Lizuka, J. Electrochem. Soc. Japan, 24, 567, 1956.
. Я. Кута, И. Драбек, Сб. чехосл. хим. работ, 20, 902, 1955.
. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 615, 815, 1953.
. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, Докл. АН СССР, 87, 805, 1952.
. R. Brdička, K. Wiesner, Coll., 12, 138, 1947.
. V. Hanuš, Chem. zvesti, 8, 702, 1954.
. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, Докл. АН СССР, 82, 93, 1952.
. D. Kern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2473, 1953.
. J. Koutecky, R. Brdička, V. Hanuš, Coll., 18, 622, 1953.
. С. Б. Цфасман, Заводск. лаборатория, 22, 131, 1956.
. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Заводск. лаборатория, 15, 1299, 1949.
. M. Fournier, C. R., 232, 1673, 1951.
. J. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 25, 1955.
. M. Eigen, Disc. Faraday Soc., 17, 203, 1954.
. G. Buchanan, R. Werner, Austral. J. Chem., 7, 239, 1954.
. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 110, 593, 1956.

ON THE SHAPE OF THE POLAROGRAPHIC WAVE OF THE CATALYTIC EVOLUTION OF HYDROGEN WITH A REVERSIBLE ELECTROCHEMICAL STEP

S. G. Mairanovsky (Moscow)

Summary

Equations of polarographic waves have been derived in the catalytic evolution of ydrogen with a reversible electrochemical step. It has been shown that for small urrents in an unbuffered solution the wave follows the equation

$$E = \varepsilon_0' - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{1/2}}{i_{\text{пр}} - i},$$

$_{\text{пр}}$ being proportional to the catalyst concentration. With strong currents $i_{\text{пр}}$ is propor- ional to the catalyst concentration in a power of 2/3, and the wave is expressed by the quation

$$E = \varepsilon_0'' - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{1/2}}{i_{\text{пр}}^{2/3} - i^{2/3}}.$$

The equations have been checked on catalytic waves caused by pyridine in KCl nd LiCl solutions. From the experimental data an estimation has been made of the rate onstants of the reactions. It was shown that the addition of surface active substances oes not affect the potential ε_0 of reversible catalytic waves in buffer solutions, but some- vhat lowers $i_{\text{пр}}$ and retards on the electrode surface the dimerization of the free radicals 3H, formed by the discharge of the cationic form of the catalyst. Under conditions of retar- ed dimerization the reversible catalytic wave in a buffer solution is expressed by the quation

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_{\text{пр}} - i}$$

In the case of reversible waves the catalytic reaction has been observed to take place n the bulk of the solution rather than at the catalyst particles adsorbed on the mercury urface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА В УДАРНОЙ ВОЛНЕ ПРИ СИЛЬНОМ ВЗРЫВЕ В ВОЗДУХЕ

Ю. П. Райзер

При высоких температурах порядка нескольких тысяч градусов в во-
духе идет интенсивная реакция соединения кислорода и азота, в резул-
тате которой окисляется несколько процентов азота. Порядка процент
образующейся окиси азота окисляется при таких температурах до дв
окиси. Образование окислов азота, особенно двуокиси, которая, в отлич
от молекул кислорода и азота, сильно поглощает видимый свет, имеет о
ромное значение для оптических свойств воздуха в ударной волне.

Оказывается, что целый ряд интересных оптических явлений, набл
даемых при сильном взрыве на той стадии, когда температура фронт
ударной волны падает от ~7000 до ~1000° обязаны своим происхожд
нием специфике образования окислов азота в взрывной волне и их опт
ческим свойствам [1].

Эти явления: свечение ударной волны при сравнительно низких темп
ратурах ~7000 — 2000°, отрыв фронта ударной волны от границы свет
щегося тела — огненного шара при температуре фронта, близкой к 2000
своеобразный эффект минимума яркости огненного шара в момент отры
и его дальнейшее разгорание,— описаны в обзоре [2].

Исходным пунктом для объяснения этих явлений служит рассмотр
ние кинетики реакций и распределения концентраций окислов в воздух
охваченном взрывной волной, что и составляет предмет настоящей работы

Окись азота, образовавшаяся при высоких температурах, не расп
дается после взрыва при остывании воздуха, так как скорость реакции чре
вычайно резко падает при понижении температуры — происходит так наз
ваемый эффект закалки. Постепенно вся окись окисляется до двуокис
Всего при взрыве с энергией 10^{21} *эрг* в воздухе образуется около 100
окислов азота. Двуокись азота придает красноватый оттенок облаку
которое поднимается вверх после окончания взрыва, что было отмечен
в [2]. На той стадии, которая нас будет интересовать в этой работе, когд
температуры еще высоки, в двуокись превращается лишь малая доля окис
Это позволяет отдельно рассматривать реакции образования окиси и дв
окиси: в первом случае, пренебрегая окислением окиси, а во втором —
считая концентрацию окиси известной.

Гидродинамика взрыва и равновесные концентрации окислов азота в воздухе

На интересующей нас стадии взрыва, когда температура на фронт
ударной волны меняется от ~7000 до ~1000°, гидродинамический проце
с хорошей точностью может быть описан известным автомодельным реш
нием задачи о сильном взрыве с постоянным показателем адиабаты
найденным Л. И. Седовым [3].

Согласно этому решению распределения всех гидродинамических в
личин по радиусу зависят только от отношения радиуса к радиусу фронт
ударной волны $r/R_ф$, подобным образом изменяясь с течением времен

например, температура как функция координаты и времени представ-ется в виде:

$$T = T_{\Phi}(t)\,\varphi(r/R_{\Phi})\quad \varphi(1) = 1 \quad (T_{\Phi} \text{ — температура на фронте})$$

рофили температуры, плотности и давления для $\gamma=1{,}23$ изображены на с. 1

В реальном воздухе показатель адиабаты при высоких температурах висит от температуры и плотности благодаря процессам возбуждения лебаний в молекулах, диссоциации (и иоизации при $T > 10000°$). Однако, как показывают расчеты термодинамических функций здуха с учетом этих процессов, величина казателя

$$\gamma = 1 + p/\rho\varepsilon \qquad (1)$$

еняется в довольно узких пределах и может быть выбрана эффективным образом.

Именно величина (1), характеризующая ношение давления p к удельной внутренней ергии ε (ρ — плотность) определяет гидродинамический процесс, а не фактический оказатель адиабаты Пуассона, который при еременном γ может несколько отличаться от еличины (1) при тех же значениях температуры и плотности.

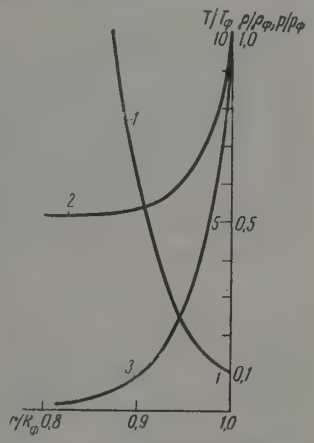


Рис. 1. Распределения температуры, давления и плотности в сильной взрывной волне при $\gamma = 1{,}23$; $1 — T/T_{\Phi}$; $2 — p/p_{\Phi}$; $3 — \rho/\rho_{\Phi}$

Диссоциация кислорода и азота происхоит весьма быстро, так что концентрации атоов и молекул азота и кислорода практически егда равновесны. То же относится, как ы увидим, и к концентрации окиси азота ри температурах выше ~3000° (образование ебольшого количества окиси азота мало сказывается на термодинамиских функциях воздуха), поэтому термодинамические функции могут ыть вычислены на основе расчета химического равновесия*.

В табл. 1 приведены ε *ккал/г* и показатель γ для нескольких значений емпературы и сжатия $\eta = \rho/\rho_0$ ($\rho_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-3}$— плотность исходного оздуха).

Таблица 1

η	ε, *ккал/г*			$\gamma = 1 + p/\rho\varepsilon$		
	10	1	0,1	10	1	0,1
273°	0,047	0,047	0,047	1,400	1,400	1,400
1000°	0,183	0,183	0,183	1,375	1,375	1,375
2000°	0,412	0,412	0,413	1,335	1,335	1,335
3000°	0,687	0,710	0,771	1,300	1,295	1,295
4000°	1,06	1,22	1,48	1,265	1,240	1,210
6000°	1,99	2,28	2,70	1,235	1,220	1,195
8000°	3,14	4,30	6,52	1,220	1,180	1,145

Вообще говоря, для построения гидродинамического решения эффекивный показатель γ следует выбирать своим для каждого момента времеи.

* В этих расчетах мы пользовались энергией диссоциации азота, равной 9,76 eV, торая, судя по последним данным [4], более вероятна, чем другое предлагавшееся ачение — 7,38 eV.

Однако для сокращения численных расчетов можно без особой потер точности ограничиться двумя значениями $\gamma = 1{,}23$ при температуре в фронте ударной волны $7000° > T_ф > 3000°$ и $\gamma = 1{,}30$ при $3000° > T_ф > 1500$ Рассчитанные по автомодельному решению законы адиабатического охлаж дения и расширения частиц воздуха во взрывной волне хорошо аппроксими руются удобными для расчета кинетики реакции окисления азота форм лами:

$$1/T = 1/T_0 + a/T_0 \ln(t/t_0); \quad (2$$

$$\eta = \eta_0 (t_0/t)^{2b}, \quad (3$$

где T_0 и η_0 — температура и сжатие в момент времени t_0, когда через части цу прошел фронт ударной волны, а a и b — численные постоянные, завис щие только от эффективного показателя γ.

Необходимость в рассмотрении кинетики реакции возникает толь при низких температурах на фронте ударной волны $3000° > T_ф > 1500$ На этой стадии $\gamma = 1{,}30$ и $a = 0{,}44$, $b = 0{,}75$.

Таблица 2

η	$(c_{NO})\cdot 10^2$			$(c_{NO_2})\cdot 10^4$		
	10	5	1	10	5	1
2000°	0,80	0,80	0,80	1,11	0,79	0,35
2600°	2,76	2,75	2,75	2,02	1,42	0,63
3000°	4,66	4,65	4,60	2,24	1,58	0,69
3500°	7,53	7,27	6,96	2,91	1,92	0,79
4000°	9,77	9,51	8,47	2,86	1,90	0,67
5000°	12,21	11,0	7,50	2,11	1,29	0,25

В табл. 2 приводятся значения равновесных концентраций NO и NO_2 воздухе (c_{NO}) и (c_{NO_2}), причем концентрация определяется как отношен числа молекул данного сорта в единице массы воздуха к числу молеку в единице массы холодного воздуха. Константа равновесия двуокиси азот рассчитывалась статистическим методом

$$K_{NO_2} = \frac{p_{NO_2}}{p_{NO} p_{O_2}^{1/2}} = \frac{1{,}06}{T^{5/4}} \frac{(1 - e^{-2740/T})(1 - e^{-2270/T})^{1/2} e^{6460/T}}{(1 + e^{-174/T})(1 - e^{916/T})(1 - e^{-1960/T})(1 - e^{-2310/T})} \quad (4$$

(T в градусах, парциальные давления p_i в атмосферах).

Теплота реакции и численный коэффициент были выбраны на осно сравнения с экспериментальными данными Боденштейна [5] при темпер турах от 499 до 825° K, как это делал Джиок [6].

Частота собственных колебаний молекул и электронная энергия мол кулы NO были взяты из [7]*.

Кинетика образования окиси азота во взрывной волне

Температуры фронта ударной волны ~ 7000—$1500°$ достигаются в м менты времени $t \sim 10^{-3}$—10^{-1} *сек* для весьма широкого диапазона энерги взрыва $E \sim 10^{21}$—10^{24} *эрг* [3] **. Для того чтобы установить, сколько окис образуется за такое время в разных частицах воздуха, необходимо ра смотреть кинетику реакции окисления азота

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 + 21{,}4 \frac{ккал}{моль} = NO, \quad (5$$

* Следует отметить, что в широко распространенном справочнике [7] констант равновесия K_{NO_2}, заимствованные из ошибочной работы Цейзе [8], завышены в 2,4 раза.

** Согласно закону подобия соответствующие данной амплитуде ударной волн моменты $t \sim E^{1/3}$.

торая описывается уравнением

$$\frac{d}{dt}\eta c_{NO} = k\eta^2 [(c_{NO})^2 - c^2_{NO}], \tag{6}$$

е c_{NO} — фактическая концентрация окиси. а (c_{NO}) — равновесная концентрация, соответствующая значениям концентраций азота и кислорода, мпературе и сжатию в момент t, которая равна с большей точностью

$$(c_{NO}) = \frac{8}{\sqrt{3}}\sqrt{c_{N_2} c_{O_2}}\, e^{-10750/T}. \tag{7}$$

а реакция, идущая цепным механизмом

$$O + N_2 = NO + O, \qquad N + O_2 = NO + O$$

ла подробно изучена теоретически и экспериментально Я. Б. Зельдочем, П. Я. Садовниковым и Д. А. Франк-Каменецким [9].

Выведенная ими формула скорости реакции, будучи переписанной в ших обозначениях, имеет вид:

$$k = \frac{1{,}05\cdot 10^{11}}{\sqrt{\eta c_{O_2}}}\, e^{-43000/T}. \tag{8}$$

Из формулы [6] видно, что характерное время установления равносной концентрации окиси есть *.

$$\tau_{NO} = \frac{1}{k\,(c_{NO})\eta} = \frac{2{,}06\cdot 10^{-12}}{\sqrt{\eta c_{N_2}}}\, e^{53750/T}\ \text{сек}. \tag{9}$$

ри температурах ниже 5000° азот диссоциирован мало и в (9) можно дставить $c_{N_2} = 0{,}79$.

Значения τ_{NO} для нескольких температур и нормальной плотности приены в табл. 3. τ_{NO} чрезвычайно резко увеличивается с понижением мпературы из-за большой энергии активации реакции.

Таблица 3

$T°$, К	1700	2000	2100	2300	2600	3000	4000
τ_{NO}, *сек*	140	1,0	0,27	$3{,}1\cdot 10^{-2}$	$2{,}2\cdot 10^{-3}$	$1{,}4\cdot 10^{-4}$	$1{,}5\cdot 10^{-6}$

Рассмотрим распределение концентрации окиси за фронтом волны в который момент времени t.

На рис. 2 и 3 схематически изображены траектории фронта ударной лны и нескольких частиц воздуха и кривые охлаждения этих частиц. усть частица A_i была нагрета фронтом волны в момент t_{0i} до температуры $T_{\phi i}$; к моменту t она адиабатически охлаждается до температуры . В тех частицах для которых $t - t_{0i} \gg \tau_{NO}(T_i)$ концентрация окиси изка, очевидно, к равновесной, причем она с самого начала «следит»

* В самом деле, при постоянных внешних условиях решение уравнения [6] с нальным условием $t = 0$, $c_{NO} = 0$ есть

$$c_{NO} = (c_{NO})\,(e^{2t/\tau_{NO}} - 1)/(e^{2t/\tau_{NO}} + 1).$$

за изменениями температуры и плотности, которые происходят в этой ча тице медленно по сравнению со скоростью реакции.

Наоборот, в частицах, достаточно близких к фронту, для которы $t - t_{0i} \ll \tau_{NO}(T_{\phi i})$, окись не успевает образоваться к моменту t.

Из сравнения характерного времени пребывания частицы в нагрет состоянии $t - t_{0i} \sim t$, которое — порядка $10^{-3} - 10^{-1}$ сек., с временем р лаксации τ_{NO} видно, что в частицах воздуха, температура которых в ше $\sim 3000°$, концентрация окиси определенно равновесна, а в частица которые фронт нагрел до температуры ниже $\sim 2000°$, окись вообще н когда не образуется. Эти температурные границы в силу чрезвычай резкой зависимости $\tau_{NO}(T)$ весьма устойчивы и лишь логарифмичес зависят от мощности взрыва.

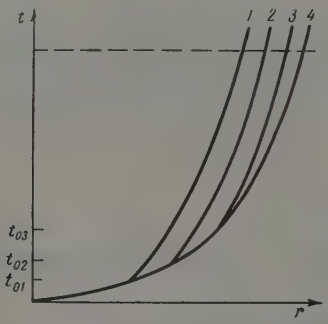


Рис. 2. Схематическое изображение траекторий фронта ударной волны и частиц воздуха при сильном взрыве: 1 — A_1; 2 — A_2; 3 — A_3; 4 — фронт ударной волны

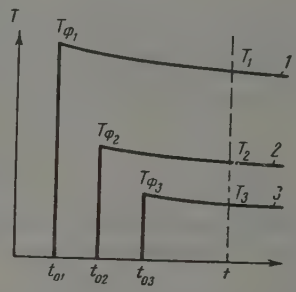


Рис. 3. Зависимость температуры от времени в частицах воздуха, нагретых фронтом ударной волны при сильном взрыве: 1 — A_1; 2 — A_2; 3 — A_3

В охлаждающихся частицах воздуха, которые были нагреты фронт до температуры выше $\sim 3000°$, концентрация окиси «следит» за охлажд нием и расширением, оставаясь близкой к равновесной лишь до темп ратуры $\sim 2300°$. По достижении температуры такого порядка дальнейш охлаждение на несколько сотен градусов практически останавливает р акцию, и имеющаяся в частице к этому моменту окись уже «никогда» распадается, несмотря на то, что по закону химического равновесия ко центрация ее должна была бы непрерывно уменьшаться по мере охла дения воздуха (эффект закалки).

Поскольку при таких низких температурах (c_{NO}) почти не зависит плотности, полное количество окислившегося при взрыве азота равно пр мерно равновесной концентрации (c_{NO}) при $T \sim 2300°$, умноженной на к личество азота в воздухе, охваченном взрывной волной, когда те пература на фронте $T_\phi \sim 2300°$. Эта величина в силу подобия пропо циональна энергии взрыва и не зависит от плотности воздуха, т. е. высоты взрыва (при $E \sim 10^{21}$ *эрг*, как уже упоминалось выше, образу ся ~ 100 *т* окислов азота). Для расчета концентрации c_{NO} в промеж точной области, для которой $t - t_{0i} \sim \tau_{NO}(T_{\phi i})$, необходимо решить ура нение кинетики (6), (7), (8) с законами охлаждения и расширения (2), (Введем новые переменные

$$x = B(t_0/t)^\alpha; \quad y = Bc_{NO}/(c_{NO})_0, \qquad (1$$

где

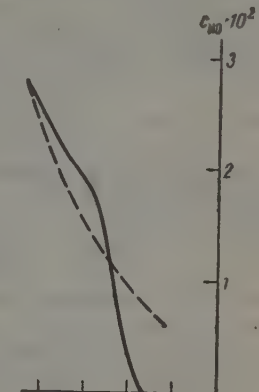
$$B = [k_0\eta_0(c_{NO})_0 t_0/\alpha]^{1/(\delta-\delta)}, \quad \alpha = \frac{10750a}{T_0}, \quad \delta = \frac{1+b}{\alpha}.$$

Величины с индексом нуль относятся к начальному моменту t_0, в ко-ой через частицу прошел фронт ударной волны. Уравнение кинетики приобретает вид

$$\frac{dy}{dx} = x^{3-\delta}(y^2 - x^2), \tag{11}$$

ачальное условие $t = t_0$, $c_{NO} = 0$ превращается в условие $x = B$, $y =$). Как показывает оценка, в интересующем нас интервале изменения х величин, можно без большой ошибки опу-ть величину δ в показателе степени у x в муле (11).

Получающееся при этом уравнение типа Ри-ти* фигурирует в монографии [9], где даны лицы, при помощи которых можно постро-интегральную кривую, проходящую через бходимую точку.



. 4. Распределение концентрации окиси азота за нтом ударной волны в момент $t = 2{,}64\cdot 10^{-2}$ сек, $= 128$ *м*; $T_ф = 1300°$ ($E = 10^{21}$ *эрг*). Пунктиром ведена равновесная концентрация окиси. Укажем пературы и сжатия в нескольких точках $x = 0$, $= 1600°$, $\eta_ф = 7{,}7$; $x = 2$ *м*, $T = 2010°$, $\eta = 5{,}8$; $x = 4$ *м*, $T = 2550°$, $\eta = 4{,}4$

Зная из гидродинамического решения начальные условия t_0, T_0, η_0 любой частицы за фронтом, можно указанным способом рассчитать рас-еление c_{NO} за фронтом.

Типичное распределение окиси за фронтом ударной волны в момент мени, когда температура на фронте ниже 2000°, изображено на рис. 4, котором x представляет собою координату, отсчитываемую от фронта глубь волны.

Из графика видно, что при $x < 1{,}7$ *м* окись вообще не образовалась, при 4,5 *м* она практически равновесна. В слое 4,5 *м* $> x >$ 1,7 *м* концентра-окиси выше равновесной (эффект закалки).

При температурах фронта выше ~3000° окись везде, за исключением нь тонкого слоя непосредственно за фронтом, равновесна. Так, напри-, при $T_ф = 3000°$ толщина слоя около фронта волны, в котором окись не успела образоваться, имеет всего ~1 *см*.

Кинетика образования двуокиси азота

В отличие от реакции окисления азота реакция образования двуокиси та изучалась экспериментально только при сравнительно низких тем-ратурах.

Хорошо известная тримолекулярная экзотермическая реакция

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 25{,}6 \text{ ккал/моль}, \tag{12}$$

сываемая уравнением кинетики

$$\frac{d}{dt}\eta c_{NO_2} = k'\eta^2\left[(c_{NO})^2 - c^2_{NO_2}\right], \tag{13}$$

* К нему сводится путем соответствующего выбора переменных уравнение кине-и с законом охлаждения типа $1/T = (1/T_0) + (a'/T_0)t$, который рассматривался в книге Как заметил А. С. Компанеец, это уравнение интегрируется в функциях Бесселя ядка $^2/_5$.

имеет небольшую энергию активации и идет также и при низких темпе-
турах.

Скорость реакции образования двуокиси (прямой реакции) (k_1') с
моль^2 *сек* была рассчитана Глесстоном методом активированного компле-
[10]. Поскольку формула для (k_1') выведена из весьма общих соображен
и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными Бор-
штейна [5] в интервале температур от 353 до 845° К, можно ожидать,
она не приведет к значительной ошибке и при интересующих нас высо
температурах.

Характерное время установления равновесия может быть выраж
через эту скорость и константу равновесия K'_{NO_2}, которая дается форму
(4)

$$\tau'_{NO_2} = \frac{1}{k'(c_{NO_2})\eta} = \frac{1{,}892\cdot 10^6 T K^2_{NO_2}}{(k_1')\eta(c_{NO_2})} \text{ сек.}$$

Рассчитанные по этой формуле времена релаксации τ_{NO_2} сек. предст
лены в табл. 4.

Таблица

τ'_{NO_2} *a* и τ''_{NO_2} *b* в секундах

η	10		5		1	
τ	τ'_{NO_2}	τ''_{NO_2}	τ'_{NO_2}	τ''_{NO_2}	τ'_{NO_2}	τ''_{NO_2}
1600°			$3{,}2\cdot 10^{-2}$	0,35	0,36	0,69
1800°			$1{,}4\cdot 10^{-2}$	$3{,}9\cdot 10^{-2}$	0,16	$0{,}9\cdot 10$
2000°	$2{,}7\cdot 10^{-3}$	$3{,}1\cdot 10^{-3}$	$7{,}8\cdot 10^{-3}$	$4{,}5\cdot 10^{-3}$	$8{,}7\cdot 10^{-2}$	$1{,}0\cdot 10$
2300°	$5{,}7\cdot 10^{-4}$	$2{,}7\cdot 10^{-4}$	$1{,}6\cdot 10^{-3}$	$4{,}0\cdot 10^{-4}$	$1{,}8\cdot 10^{-2}$	$0{,}9\cdot 10$
2600°	$1{,}9\cdot 10^{-4}$	$4{,}4\cdot 10^{-5}$	$5{,}4\cdot 10^{-4}$	$6{,}3\cdot 10^{-5}$	$6{,}1\cdot 10^{-3}$	$1{,}4\cdot 10$
3000°	$0{,}7\cdot 10^{-4}$	$6{,}6\cdot 10^{-6}$	$1{,}9\cdot 10^{-4}$	$9{,}4\cdot 10^{-6}$	$2{,}2\cdot 10^{-3}$	$2{,}1\cdot 10$
4000°	$1{,}0\cdot 10^{-7}$	$2{,}8\cdot 10^{-7}$	$3{,}0\cdot 10^{-7}$	$4{,}0\cdot 10^{-7}$	$4{,}2\cdot 10^{-6}$	$1{,}0\cdot 10$

Естественно предположить, что при высоких температурах с реакц
(12) конкурирует, несмотря на свою эндотермичность, бимолекуляр
реакция

$$NO + O_2 + 45\,\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = NO_2 + O,$$

которая описывается уравнением

$$\frac{d}{dt}\eta c_{NO_2} = k''\eta^2 c_0\,[(c_{NO_2}) - c_{NO_2}],$$

с характерным временем релаксации

$$\tau_{NO_2}'' = \frac{1}{k''\eta c_0}.$$

Нам не удалось найти в литературе никаких работ, содержащих теоре
ческие или экспериментальные сведения о скорости этой реакции, поэт
мы оценим ее здесь методом активированного комплекса [10]. Будем
удобства исходить из обратной реакции распада двуокиси, удельная с
рость которой (k_2'')*см*^{3}/*сек*$=k''/n_0$ ($n_0 = 2{,}67\cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$ — число молеку
1 *см*^{3} холодного воздуха).

Метод дает для удельной скорости общую формулу

$$(k_2'') = \zeta\,\frac{Z^*}{Z_{NO_2} Z_0}\cdot\frac{kT}{h}.$$

есь Z_{NO_2}, Z_0, Z^* — статистические суммы двуокиси, атомов кислорода и мплекса NO_3, причем в последней исключена одна колебательная степень ободы (она заменяется поступательной степенью свободы вдоль пути реакции, статистическая сумма которой входит одним из множителей в коэффициент kT/h); h и k — постоянные Планка и Больцмана; ζ — трансмиссионный коэффициент, обычно близкий к единице (мы положим $\zeta = 1$).

В статистическую сумму комплекса входит ряд неизвестных констант, торые мы выберем следующим образом.

Статистический вес электронного состояния $g^* \geqslant 2$, так как комплекс держит один неспаренный электрон; положим $g^* = 2$. Фактор симметрии $= 1$, так как комплекс несимметричен. Масса комплекса в 1,39 раза льше массы молекулы NO_2. Предполагая, что размеры его несколько евышают размеры NO_2, будем считать, что средний момент инерции комкса в 1,5 раза больше среднего момента молекулы NO_2.

Собственные частоты молекулы NO_3, по которым можно было бы судить частотах комплекса, неизвестны. Можно, однако, полагать, что три высе частоты меньше частот молекулы NO_2, которые равны $h\nu_{NO_2}/k = 960$, 60, 2310°, так как связь в комплексе слабее. Легко проверить, что выраение для скорости не очень чувствительно при интересующих нас темпетурах к выбору частот комплекса. Для расчета зададимся частотами $^*/k = 600$, 800, 900, 1500, 2000°.

Энергия активации обратной реакции ε, по-видимому, весьма мала, к это обычно бывает, когда одним из реагентов является атом, тем более о другой не двух-, а трехатомная молекула.

Можно думать, что мы только занизим скорость реакции, взяв величи- $\varepsilon = 10$ *ккал/моль*.

Подставляя эти, а также другие, известные константы в формулу (18), олучим

$$(k_2'') = \frac{1{,}16\cdot 10^{-12}}{\sqrt{T}} \frac{\prod\limits_{i=1}^{5} f_i^*}{\prod\limits_{i=1}^{3} f_{NO_2 i}} e^{-5030/T}, \tag{19}$$

е $f = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$ — множители в статистических суммах, соответствующие нормальным колебаниям.

Времена релаксации τ''_{NO_2} сек., вычисленные по формулам (17), (19) браны в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при температурах выше 2000° $\tau'_{NO_2} > \tau''_{NO_2}$ вторая акция идет скорее и является основным механизмом образования двуиси азота.

Сравнивая времена релаксации τ'_{NO_2} и τ''_{NO_2} с характерными временами дродинамического процесса на интересующей нас стадии $t \sim 10^{-3} - 10^{-1}$ к., мы может сделать следующие заключения.

При температурах выше ~2600° обе реакции протекают настолько быро, что даже, учитывая неточность оценок, можно быть уверенным, что уокись азота находится в равновесии с окисью и кислородом и «следит» изменениями их концентраций, температуры и плотности.

В интервале температур от ~2600 до ~2000° запас уже не столько веик, однако можно полагать, что и здесь за счет, главным образом, второй акции двуокись приходит в равновесие с фактической (уже неравновесй!) концентрацией окиси достаточно быстро.

При температурах ~2000—1800° времена релаксации сравнимы с времнами, в течение которых происходит заметное изменение состояния часцы воздуха, а при еще более низких температурах даже превышают оследние, поэтому при $T < 2000°$ концентрация двуокиси неравносна.

К счастью, при рассмотрении оптических эффектов интерес представ-

ляют лишь температуры выше ~ 2000°, так что необходимость в расч кинетики двуокиси, который и не мог бы быть надежно произведен, от дает.

При рассмотрении низких температур следует иметь в виду, что в ч тицах воздуха, нагретых ударной волной до температуры ниже 2000°, о си, а следовательно, и двуокиси вообще нет.

В частицах, которые были нагреты первоначально до более высок температур и адиабатически охлаждаются и расширяются, двуокись, «с дя» за окисью, распадается до температур ~2000°. После этого «закал ная» окись азота медленно окисляется до двуокиси, причем вследствие р ширения* скорость этой реакции быстро падает.

Полное превращение окиси азота в двуокись происходит уже пос взрыва, когда остаточное тепло в воздухе рассеивается в результате к векции; этот процесс длится сравнительно долго.

Приношу искреннюю признательность Д. И. Блохинцеву и Я. Б. Зе довичу за ценные дискуссии.

Выводы

1. Рассмотрение кинетики реакций образования окислов азота и расп деления их концентраций во взрывной волне имеет большое значение д объяснения оптических явлений, наблюдаемых при сильном взрыве.

2. Рассчитаны равновесные концентрации окиси и двуокиси азота в в духе при температурах от 2000 до 5000°.

3. Рассмотрена кинетика окисления азота. Дан метод решения урав ния кинетики в адиабатически охлаждающихся частицах воздуха во взр ной волне. Показано, что при температурах выше 3000° концентра окиси равновесна, при температурах ниже 2300° имеет место эффект калки. В слоях воздуха, захватываемых фронтом ударной волны с тем ратурой ниже ~2000°, окись вообще не образуется. Оценено полное ко чество окисляющегося при взрыве азота.

4. Рассмотрена кинетика образования двуокиси. Показано, что п температурах выше ~2000° основную роль играет не обычная тримоле лярная реакция, а реакция $NO + O_2 = NO_2 + O$. Рассчитана ее скоро методом активированного комплекса. Показано, что при температур выше ~2000° двуокись находится в равновесии с окисью.

Поступила
5.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Райзер, Ж. экспер. и теор. физики, 34, 483, 1958.
2. The Effects of Atomic Weapons, New York — Toronto — London, 1950.
3. Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике. 3-е изд. ГТТЛ, Мос 1954.
4. R. H. Christian, E. L. Yarger, J. Chem. Phys., 23, 2042, 1955.
5. M. Bodenstein, Ramstetter, Z. phys. Chem., 100, 106, 1922; M. B denstein, Lindner, Z. phys. Chem., 100, 82, 1922.
6. W. F. Giauque, J. D. Kemp, J. Chem. Phys., 6, 40, 1938.
7. Д. Кэй и Л. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, Мос 1949.
8. H. Zeise, Z. Electrochem., 42, 785, 1936.
9. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Камен кий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, 1947.
10. С. Глесстон, К. Ледлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скорос реакций, ИИЛ, Москва, 1948.

* Адиабатическое охлаждение воздуха невелико; например, частица с темпера рой ~2000° и давлением ~50 *атм* при падении давления до атмосферного, т. е. переходе к конечному состоянию, охлаждается всего до ~ 750° ($T \sim p^{(\gamma-1)/\gamma}$, $\gamma \approx 1,$ расширение же весьма велико ($\rho \sim p^{1/\gamma}$); частица расширяется в ~ 20 раз.

E FORMATION OF NITROGEN OXIDES IN THE SHOCK WAVE OF A STRONG EXPLOSION IN AIR

Yu. P. Raiser (Moscow)

Summary

In the report the kinetics are examined of the formation of the nitrogen oxides NO l NO_2 and their distribution is calculated in air caught in a strong shock wave. An imation is made of the total nitrogen oxidized during the strong explosion.

It has been shown that the nitrogen oxide does not form in fronts with temperatures ow 2000°.

The basic mechanism in the formation of the dioxide at temperatures above 2000° s been shown to be the process $NO+O_2=NO_2+O$ and the rate of this reaction has en calculated with the aid of the activated complex method.

The investigation was necessary to explain a number of optical phenomena observed a strong explosion: glow of the shock wave at temperatures 7000°—2000°, the eaking away of the wave front from the ball of fire and the characteristic intensity nimum of the latter. An interpretation of these effects has been given by the author another report [1].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ФРАКЦИЙ ПОЛИПАРАТРЕТИЧНОБУТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА В АЦЕТОН

В. Н. Цветков и О. В. Каллистов

В работе [1] метод светорассеяния был применен для определения ра мер макромолекул фракций полиметилметакрилата в ацетоне.

Как известно, для полимера заданного молекулярного веса размер молекул в растворе определяются степенью гибкости молекулярных цепе и степенью их взаимодействия с растворителем.

В связи с разработкой методов получения теплостойких полимеров [2 на основе эфиров метакриловой кислоты представлялось существенны исследовать вопрос об изменении гибкости (степени свернутости) моле кулярных цепей с изменением структуры и величины боковых групп молекуле.

В настоящей работе для этих исследований был выбран новый образец описанный в работе [2]—поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилат. Молекул этого полимера имеют основные цепи того же строения, что и цепи полиме тилметакрилата, но отличаются от последнего наличием больших боковы молекулярных групп.

Экспериментальная часть

Изучение светорассеяния растворов фракций поли-*n-трет*-бутилфенилмета крилата производилось в настоящей работе методом, описанным нами ранее [1]. Дл расчета молекулярных весов использовалась зависимость:

$$\frac{Hc}{R''_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_{\text{в}}\Phi\,(90°;\ \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)} + 2A_2c, \qquad (1$$

где c — концентрация; $\overline{M}_{\text{в}}$ — средневесовой молекулярный вес; A_2 — второй вири альный коэффициент; R''_{90} — относительная интенсивность избыточного рассеяния равная разности R'_{90} раствора и R^0_{90} растворителя; $\Phi\,(90°;\ \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)$ — значение функ ции асимметрии Дебая для угла 90°; H — оптическая постоянная для данной системы

Характеристическое значение асимметрии избыточного рассеяния $[Z] = \lim\limits_{c=0}$ определялось экстраполяцией к $c = 0$ зависимости:

$$\frac{1}{Z-1} = \frac{1}{[Z]-1} + Kc, \qquad (2$$

где K — величина, не зависящая от концентрации.

Отношение среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы к квадрату длины волны падающего света λ_1^2 рассчитывалось по формуле, вытекающей из теории Дебая, которая для радиусов инерции $\sqrt{\overline{r_z^2}} = \sqrt{\overline{h_z^2}}\,/\sqrt{6}$ имеет ви

$$[Z]-1 = 39{,}2\,\frac{\overline{r_z^2}}{\lambda_1^2}. \qquad (3$$

Для определения значений $x = R''_{90}/R^0_{90}$, при различных концентрациях, описан ная в работе [1] установка для изучения асимметрии рассеяния света была несколь усовершенствована. Использованный в ней фотометр Пульфриха Ф (рис. 1) мог пере мещаться параллельно направлению падающего света L. В бак термостата T на пут

ающего света была помещена эталонированная рассеивающая среда S на расстоя- $2l$ от оси восьмигранной кюветы K. Таким образом при смещении фотометра на тояние l, равное половине промежутка между объективами фотометра, в поло- ие, показанное на рис. 1 пунктиром, можно было определить интенсивность света, еиваемого под углом 90°, и рассчитывать x для всех концентраций.

Изучение вязкости растворов производилось в вискозиметре типа Оствальда. козиметр имел средний градиент скорости $\bar{q} = \frac{8Q}{3\pi R^3 t}$ (где Q — объем жидкости, екающий за время t через капилляр радиуса R) ацетона, равный 1480 сек$^{-1}$.

Расчет показал, что поправками на кинетическую ергию в нашем случае можно было пренебречь.

Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от диента скорости $\bar{q}$ для наиболее высокомолекуляр- (первой) фракции лежала в пределах погрешности. вязи с этим для всех фракций зависимости $[\eta]$ от е учитывалась. В качестве объекта исследования ользовались фракции поли-*n-трет*-бутилфенилме- рилата, полученные методом дробного осаждения растворов в ацетоне. Осадителем служил метило- й спирт. Было получено 14 фракций, причем вторая ла, в свою очередь, расфракционирована на три, орые в работе обозначены 2_1, 2_2 и 2_3. Осажденные акции высушивались под вакуумом при 40° С до тоянного веса.

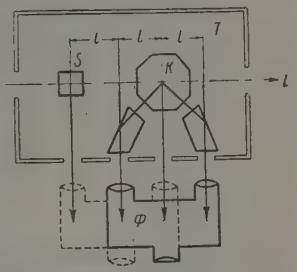
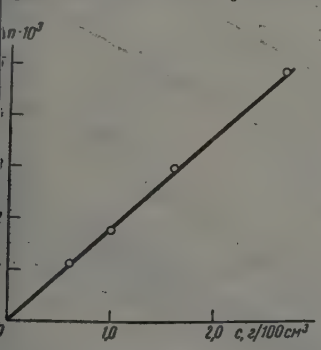


Рис. 1. Схема фотометрической части нефелометра

Очистка растворов от пыли перед измерениями светорассеяния производилась итрифугированием в поле 4800 G в специальных стаканах с центробежным улав- зателем пыли. Описание устройства этих стаканов, применяемых в нашей лабора- ии, приведено в одной из статей [4].

Экспериментальные данные. Измерение концентра- онной зависимости разности показателей преломления раствора и рас- орителя $\Delta n = n - n_0$ выполнялось при помощи рефрактометра Пульфри- ха в дифференциальной кювете. Полученная зависимость представлена на рис. 2.



с. 2. Зависимость Δn от c для ли-*n-трет*-бутилфенилметакри- лата в ацетоне

Из наклона этой прямой было определено значение $\Delta n/c = 0{,}183 \pm 0{,}001$ и рассчитана величина $H = 2{,}28 \cdot 10^{-7}$.

При эталонировании стекла постоянной мутности мы принимали значение $R_{90°}$ для бензола равным $16{,}4 \cdot 10^{-6} см^{-1}$ [5]. Эталонирование производилось сравнением интенсивностей света, рассеиваемого сероуглеродом и стеклом. Полученное нами отношение величин $R_{90°}$ для сероуглерода и бензола оказалось равным 4,2, что согласуется с имеющимися в литературе данными.

Концентрационные зависимости $Hc/R_{90''}$, полученные нами для указанных фрак- й в ацетоне, приведены на рис. 3 и 4. Эти зависимости в иссле- ванной области концентраций были линейны. Согласно формуле), экстраполяцией этих прямых к $c = 0$ были определены значения едневесовых молекулярных весов $\bar{M}_в$. Вторые вириальные коэффици- ты A_2, вычисленные из наклона зависимостей $Hc/R_{90''}$ от c согласно (1), иведены в таблице (стр. 712).

По данным, полученным из измерения асимметрии света, рассеиваемо- растворами под углами 45° и 135° к падающему, были построены за- симости $1/(Z-1)$ от концентрации для шести наиболее высокомолеку- рных фракций (рис. 5).

Экстраполяцией этих прямых к $c = 0$ определены характеристичес- е значения асимметрии избыточного рассеяния $[z]$. Из полученных ачений $[z]$ рассчитаны поправочные множители $\Phi(90°; h_z^2/\lambda_1^2)$ для со-

№ фракции	$\overline{M}_в \cdot 10^6$	$\frac{1}{\lvert\Phi(90°; \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)\rvert}$	[Z]	$\sqrt{\overline{r_z^2}}$, Å	$A_2 \cdot 10^4$	[η]	$\frac{\sqrt{\overline{r_z^2}}}{\sqrt{\overline{r_i^2}}}$	ρ
1	3,52	1,98	2,25	715	0,48	1,62	4,5	1,1
2_1	2,65	1,56	1,66	565	0,53	1,40	4,1	1,4
2_2	2,19	1,38	1,57	486	0,57	1,31	3,9	1,7
3	1,14	1,20	1,28	339	0,61	0,755	3,7	1,5
2_3	1,02	1,18	1,26	324	0,69	0,680	3,7	1,4
4	0,86	1,13	1,19	280	0,80	0,660	3,5	1,8
5	0,685				0,89	0,580		
6	0,632				0,95	0,444		
7	0,532				1,00	0,391		
8	0,431				1,10	0,326		
9	0,368				1,30	0,312		
10	0,336				1,35	0,274		
11	0,165				1,45	0,208		
12	0,165				1,45	0,208		
13	0,080				1,30	0,122		
14	0,060				1,40	0,113		

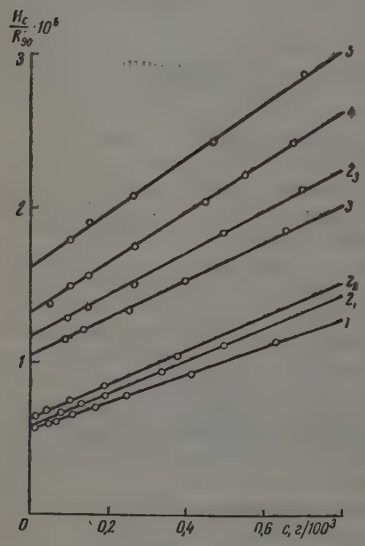


Рис. 3

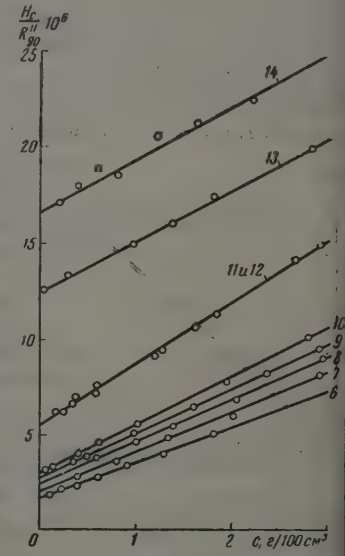


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости Hc/R''_{90} от c для высокомолекулярных фракций поли-*n*-*mp*
бутилфенилметакрилата в ацетоне. Нумерация прямых на данном рисунке и на
5—8 соответствует обозначениям фракций, приведенным в таблице

Рис. 4. Зависимости Hc/R''_{90} от c для низкомолекулярных фракций поли-*n*-*mpem*
тилфенилметакрилата в ацетоне

ответствующих фракций. Для фракций № 5, 6, 7 и 8 обнаруженная ас
метрия незначительна и экспериментальное значение [z] ненадежно.
этому поправочные множители для этих фракций были определены инт
поляцией зависимости $\Phi(90°; \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)$ от $[\eta]$. В таблице приведены по
ченные значения средневесовых молекулярных весов, причем велич

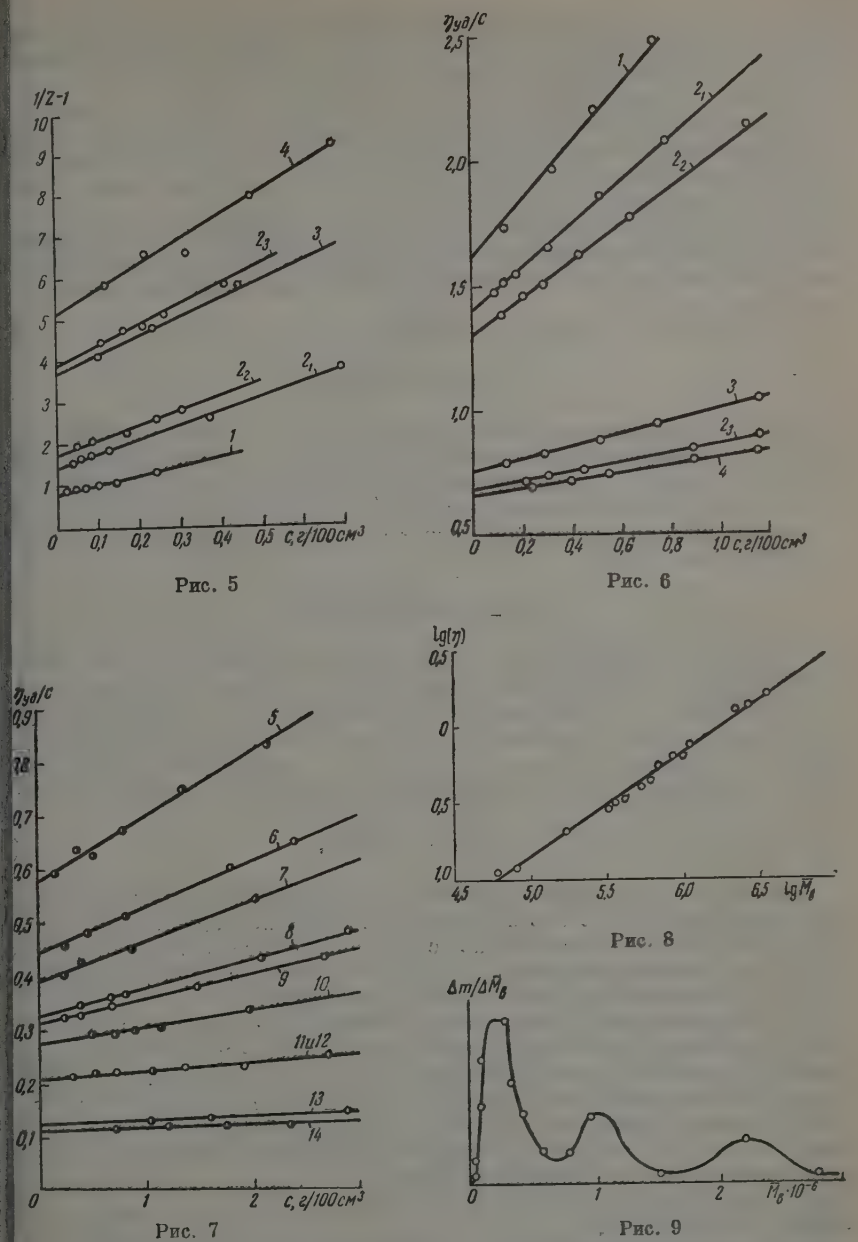


Рис. 5. Зависимости $1/(Z-1)$ от c для поли-*n*-*трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне

Рис. 6. Зависимость $\eta_{уд}/c$ для высокомолекулярных фракций поли-*n*-*трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне

Рис. 7. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для низкомолекулярных фракций в ацетоне

Рис. 8. Зависимость между $\lg[\eta]$ и $\lg \overline{M}_в$ для фракций в ацетоне

Рис. 9. Кривая молекулярно-весового распределения для поли-*n*-*трет*-бутилфенилметакрилата

$\Phi(90°;\ \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)$ для низкомолекулярных фракций (№ 9 — 14) принималас равной единице. Измерение вязкости растворов различных концентраци для всех указанных фракций производилось при 20° С.

Зависимости приведенной удельной вязкости $\eta_{уд}/c$ от c предста лены на рис. 6 и 7. Экстраполяцией этих прямых к $c = 0$ были опред лены характеристические вязкости $[\eta] = \lim(\eta_{уд}/c)_{c=0}$. Среднее по всем фра циям значение коэффициента k' в формуле Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$ оказалось равным 0,45.

По полученным данным была построена логарифмическая зависимост между средневесовым молекулярным весом фракций поли-*n-трет*-бути фенилметакрилата и соответствующими характеристическими вязкостям в ацетоне (рис. 8).

Эта зависимость описывается формулой

$$[\eta] = 0{,}575 \cdot 10^{-4} M^{0{,}63}. \quad (4)$$

Сопоставление измеренных молекулярных весов с весом фракций ΔM полученных при фракционировании, дало возможность рассчитать криву молекулярно-весового распределения (рис. 9). Кривая имеет три максим ма. Этот результат подтверждается данными, полученными при исслед вании седиментации растворов блочных образцов поли-*n-трет*-бутилф нилметакрилата [6].

Обсуждение результатов

Для сравнения характера термодинамического взаимодействия макр молекул поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата и полиметилметакрила с растворителем (ацетоном) нами кроме исследований, проведенных ран [1], были определены значения $\overline{M}_в$ и $[\eta]$ для пяти фракций полиметилм такрилата в ацетоне. Полученные данные в пределах погрешности нах дятся в согласии с результатами Шульца, Кантова и Мейерхофа [7]:

$$[\eta] = 5{,}5 \cdot 10^{-5} M^{0{,}73}. \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) заметно различаются величиной показателя степе при молекулярном весе. Уменьшение показателя степени для поли-*трет*-бутилфенилметакрилата по сравнению с полиметилметакрилат указывает на то, что ацетон является лучшим, в термодинамическ смысле, растворителем для полиметилметакрилата.

Это подтверждается также меньшими значениями вторых вариальн коэффициентов A_2 для поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата при соотв ствующих степенях полимеризации. Поэтому, хотя ни для первого, ни д второго полимера ацетон не является идеальным растворителем (т. растворителем, в котором отсутствует «дальнодействие» в молекулярн цепи, а $A_2 = 0$), мы можем считать, что размеры молекул полимет метакрилата в ацетоне превышают размеры их в идеальном растворител большее число раз, нежели это имеет место для молекул поли-*n-трет*-б тилфенилметакрилата.

На рис. 10 представлена зависимость радиусов инерции $\sqrt{\overline{r_z^2}}$ макром лекул от квадратного корня степени полимеризации $\sqrt{P}$ для фракций о их полимеров в ацетоне. Значения $\sqrt{\overline{r_z^2}}$, приведенные на графике, выч лены по формуле (3) из экспериментальных данных по асимметрии све рассеяния.

Как видно из графика, зависимость $\sqrt{\overline{r_z^2}}$ от $\sqrt{P}$ для каждого из дв полимеров изображается кривой, изогнутой вверх, что указывает на неп

нение распределению Гаусса цепей, вызванное дальнодействием внут- макромолекулы. Кривая, соответствующая поли-*n-трет*-бутилфенил- акрилату, расположена выше кривой, соответствующей полиметилме- рилату. Это значит, что при равной степени полимеризации (т. е. равной не цепей главных валентностей) размеры макромолекулы поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне больше размеров макромоле- ы полиметилметакрилата. Следует ожидать, что в идеальном раство- еле это различие будет относительно еще больше. Таким образом, экс- иментальные результаты указывают на бо́льшую степень свернутости ермодинамическую гибкость) «невозмущенных» молекулярных цепей иметилметакрилата по сравнению с озмущенными цепями поли-*n-трет*-илфенилметакрилата. Это означает льшую заторможенность вращения во- г валентных связей в цепях первого имера по сравнению со вторым.

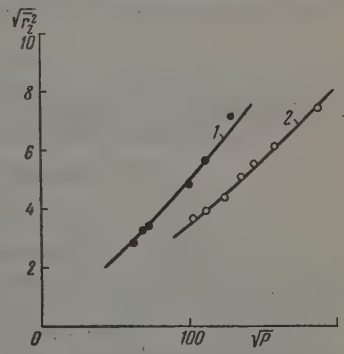


Рис. 10. Зависимости средних радиусов инерции от степени полимеризации для макромолекул: *1* — поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата и *2* — полиметилметакрилата

Строение молекул обоих полимеров лне сходно не только в основной цепи, и в соседних с ней боковых замещаю- х группах. Поэтому различие в затор- женности вращения в цепях этих двух имеров нельзя приписать различию во имодействии молекулярных групп, свя- ных с соседними углеродными атомами овной цепи. Представляется более ве- тным рассматривать бо́льшую затор- женность в цепях поли-*n-трет*-бутил- илметакрилата как результат взаимо- ствия тяжелых соседних эфирных пп у этого полимера.

Таким образом здесь мы сталкиваемся со взаимодействием замести- ей у не соседних углеродных атомов цепи, разделенных метиленовой зью, которая обычно не учитывается статистической теорией полимер- цепей. Заметим, что подобный же результат был получен при изуче- фотоэластических свойств обоих полимеров [8].

Для сравнения гидродинамических радиусов макромолекул с их ра- сами инерции, полученными из светорассеяния, нами были рассчитаны чения постоянной Флори $F=[\eta]\overline{M}_в/(\overline{r_z^2})^{3/2}$ для фракций поли-*n-трет*- илфенилметакрилата. Значение F в пределах погрешности остается зменным с ростом молекулярного веса, однако для данной системы имер — ацетон оно оказалось меньшим, по сравнению с величинами, чно встречающимися в литературе для линейных полимеров. Постоян- величины F для всех фракций означает, что между радиусами макро- екул, определяемыми из светорассеяния, и их гидродинамическими иусами имеет место пропорциональность.

Выводы

1. Изучалось светорассеяние и вязкость растворов фракций поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне. Получена формула, связываю- молекулярные веса с характеристической вязкостью растворов.

2. Показано, что при равной степени полимеризации радиусы инерции ромолекул поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата больше радиусов инер- макромолекул полиметилметакрилата. Этот факт, по-видимому, ука- ает на зависимость степени свернутости основной молекулярной цепи величины ее боковых групп.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
6.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов и О. В. Каллистов, Ж. э
пер. и теор. физики, 26, 351, 1954.
2. М. М. Котон, Т. В. Шереметева, М. П. Женевская, Изв.
СССР, сер. химич., 1957.
3. P. Debye, J. Phys. a. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
4. В. Е. Эскин, Ж. техн. физики, 28, 1459, 1958.
5. D. K. Carpenter, W. K. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041, 19
6. С. Е. Бреслер, Т. В. Шереметева, С. Я. Френкель и М. Г. Ж
невская, Ж. физ. химии, 31, 109, 1957.
7. G. V. Schulz, M. J. Cantow and G. Meyerhoff, J. Polymer S
10, 79, 1953.
8. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.

THE LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF SOLUTIONS OF POLY-*PARA-TERTIARY*-BUTYLPHENYLMETHACRYLATE IN ACETONE

***V. N. Tsvetkov* and *O. V. Kalistov* (*Leningrad*)**

Summary

The light scattering and viscosity of solutions of poly-*para-tertiary*-butylphen
methacrylate (PBPMA) in acetone have been investigated. A for • la has been obtain
correlating the intrinsic viscosity of the fractions with their molecular weights.

From data on the light scattering asymmetry the radii of inertia have been calcu
ted of the PBPMA molecules in acetone. A comparison of these with the sizes of the p
methylmethacrylate molecules in this solvent leads to the conclusion that with const
degree of polymerization an increase in the length of the side chains of the macromolec
causes an increase in the radius of inertia.

A molecular weight distribution curve of the PBPMA specimen investigated
been obtained.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

П. П. Шорыгин и З. Б. Алауне

Растворы аминов в органических и неорганических кислотах изучались многочисленных работах различными методами. Было установлено, что и действии сильных кислот алифатические и ароматические амины обра- от соли, причем в катионах атом азота аминогруппы находится в ырехвалентном положительном состоянии.

Группа $\overset{+}{N}H_3$, в отличие от группы NH_2, слабо влияет на оптические и огие другие свойства ароматических и непредельных соединений, а также свойства других заместителей, присоединенных к бензольному кольцу и к системам двойных связей. Если введение аминогруппы в бензольное льцо приводит к значительному приближению и усилению полос погло- ния в ультрафиолетовой области и к усилению характерных линий бен- льного кольца в спектрах комбинационного рассеяния, то образование ли анилина приводит к резкому ослаблению признаков влияния замести- ля на «бензольные» спектры.

Солеобразование особенно заметно изменяет спектры поглощения аро- тических соединений, в которых в пара-положении по отношению к иногруппе находится электроотрицательная группа (например, NO_2). Известно, что нитробензол имеет интенсивную полосу поглощения в ласти 2500 Å; *n*-нитроанилин и *n*-нитродиалкиланилины в индифферент- ых растворителях имеют еще более интенсивную полосу в области 3000— 00 Å; при подкислении водного раствора соляной кислотой эта полоса чезает, и спектр приближается к спектру незамещенного нитробензола. о коэффициенту поглощения в области максимума указанной полосы жно оценить содержание основания в различных растворителях.

Частота валентного симметричного колебания нитрогруппы у незаме- нного нитробензола составляет 1347 $см^{-1}$; у *n*-нитроанилина она пони- на (под влиянием группы NH_2) на 12 $см^{-1}$, а интенсивность соответствую- й линии комбинационного рассеяния повышена в 30 раз. В солянокислом створе *n*-нитроанилина снижения частоты нитрогруппы уже не наблю- ется (имеется линия в области 1350 $см^{-1}$), а коэффициент интенсивности й линии близок к таковому незамещенного нитробензола.

Подобные соотношения можно отметить, сравнивая спектры комбина- онного рассеяния растворов нитробензола и *n*-нитродиалкиланилинов нейтральных растворителях и в сильных кислотах. Таким образом, при разовании солей пара-производных анилина и диалкиланилинов можно ько наблюдать сильные изменения (ослабление) влияния атома азота систему сопряженных связей.

Изучение спектроскопических признаков влияния аминогруппы на стему сопряженных кратных связей использовалось для исследования творов аминов в слабых органических кислотах.

В статье [1] были приведены результаты измерений коэффициентов ренсивности линии бензольного кольца ~1600 $см^{-1}$ в спектрах комбина- онного рассеяния анилина, растворенного в слабых и в сильных кисло- . Было найдено, что линия ~1600 $см^{-1}$ ослабляется в солянокислых

растворах и сохраняет довольно высокое значение в уксуснокислых р
творах. На этом основании были высказаны предположения о том, что
уксуснокислых растворах анилин не образует настоящей соли, а образ
молекулярное соединение с растворителем.

В этой работе были подвергнуты более детальному исследованию спе
ры растворов анилина и диметиланилина, а также соответствующих па
нитропроизводных.

Спектры поглощения получены при помощи фотоэлектрического сп
трофотометра СФ-4 при концентрациях вещества около 10^{-2}—10^{-4} *моль*
Спектры комбинационного рассеяния получены фотографическим метод
с применением трехпризменного спектрографа ИСП-51 при возбужден

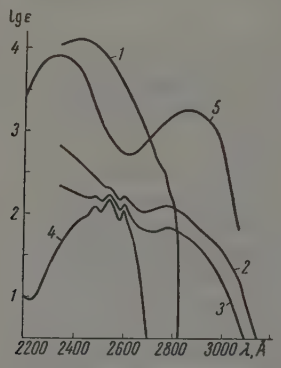


Рис. 1. Спектры поглощения растворов анилина:
1 — в 100%-ной CH_3COOH;
2 — в 99%-ной CH_3COOH;
3 — в 80%-ной CH_3COOH;
4 — в 1 *N* HCl и *5* — в гептане

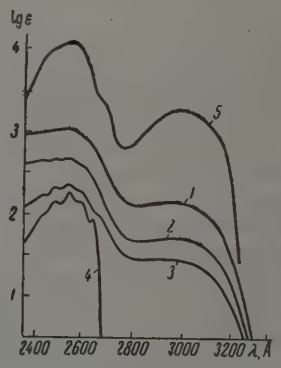


Рис. 2. Спектры поглощения растворов диметиланилина:
1 — в 100%-ной CH_3COOH;
2 — в 95%-ной CH_3COOH;
3 — в 80%-ной CH_3COOH;
4 — в 1 *N* HCl и *5* — в гептане

спектра линией ртути 4358 Å; при этом содержание анилина и диметила
лина в исследованных растворах составляло $\sim 10\%$, содержан
n-нитродиэтиланилина $< 1\%$.

На рис. 1 приведены спектры поглощения растворов анилина в гепта
безводной уксусной кислоте* и в водных растворах HCl и уксусной кис
ты. Растворы в уксусной кислоте, содержащей небольшое количество во
по спектрам сильно отличаются от растворов в индифферентном раство
теле — гептане и имеют большее сходство с солянокислым раствор
Последний, как известно, мало отличается по спектру от бензола. О
видно, спектры поглощения растворов в водной уксусной кислоте яв
ются наложением спектра катионов $Ph\overset{+}{N}H_3$ на спектр основания PhN
Судя по коэффициентам поглощения, в 80%-ной уксусной кислоте ок
95% анилина образовало соль. При меньшем содержании воды количес
основания заметно увеличивается. Однако при переходе к безводной
сусной кислоте спектр поглощения совершенно изменяется и станови
не похожим на спектр анилина. Полученная кривая поглощения (рис.
практически совпадает с кривой поглощения ацетанилида. Очевидно
безводной уксусной кислоте уже при комнатной температуре довол
быстро протекало ацетилирование анилина.

---

* Безводная уксусная кислота была приготовлена многократным вымораж
нием и имела т. пл. 16,5° С.

Ацетанилид имеет в спектре комбинационного рассеяния очень интен-вные линии бензольного кольца; в условиях, когда возможно частичное леобразование, приводящее к ослаблению указанных линий, а также етилирование, приводящее к их усилению, суждение о происходящих растворе процессах по этим линиям становится затруднительным. Ин-рпретация приведенных в статье [1] данных должна быть, во всяком слу-е, пересмотрена.

При изучении растворов диметиланилина подобные трудности не встре-ются, так как ацетилирование не имеет места. Благоприятным для ис-едования обстоятельством здесь ляется также значительно боль-е различие между спектрами ос-вания ($PhNMe_2$) и катиона $\overset{+}{h}NHMe_2$).

Соединение	Растворитель	I_{1600}/I_{1000}
Диметиланилин	CCl_4	1,50
То же	100%-ная уксусная к-та	0,74
»	95%-ная » »	0,67
»	80%-ная » »	0,68
»	1 *N* соляная кислота	0,57
Толуол	CCl_4	0,36

Известно, что интенсивность ли-ии бензольного кольца ~1600 $см^{-1}$ $_{1600}$) в спектрах комбинационного ассеяния моноалкилбензолов мала коло 40 единиц*); у анилина она стигает 80, а у диметиланилина — 0 единиц. Интенсивность линии области 1000 $см^{-1}$ (I_{1000}) у различ-ых монопроизводных бензола различается значительно меньше [2]. тношение (I_{1600}/I_{1000}) было использовано для некоторых ориентировоч-ых суждений о влиянии заместителей на бензольное кольцо и для шения вопроса о том, имеет ли место солеобразование в растворах илина [1].

Результаты измерений величин I_{1600}/I_{1000} для диметиланилина приве-ны в таблице.

Если исходить из того, что в солянокислом растворе диметиланилин еликом переходит в соль, то можно по ориентировочной оценке по дан-ым таблицы сказать, что в 100%-ной уксусной кислоте солеобразова-ие проходит на 80%. Вместе с этим вполне возможно образование ком-лексов с растворителем.

На рис. 2 приведены кривые поглощения растворов диметиланилина в ижней ультрафиолетовой области. Судя по ним, можно сказать, что в 00%-ной уксусной кислоте солеобразование проходит приблизительно на 0%. Таким образом оба метода приводят к сходным выводам.

В статье [1] было показано, что частота валентного колебания нитро-руппы в спектрах комбинационного рассеяния *п*-нитроанилина понижe-а по сравнению с частотой незамещенного нитробензола в бензольных растворах — на 12 $см^{-1}$, а в уксуснокислых растворах — еще больше. растворы в уксусной кислоте в этом отношении не имеют сходства с соляно-ислыми растворами, но сходны с растворами в ацетоне, в которых весьма ероятно комплексообразование вещества с растворителем. В упомянутой аботе, однако, не были произведены измерения коэффициента интенсив-ости линии нитрогруппы. Так как при солеобразовании интенсивность инии нитрогруппы *п*-нитроанилина уменьшается приблизительно в 0 раз, то один только факт наличия линии в области 1330 $см^{-1}$, характер-ой для основания, при отсутствии заметной линии в области 1350 $см^{-1}$, арактерной для катиона, еще недостаточен для того, чтобы получить уве-енность в полном отсутствии солеобразования. В этой работе были под-обно изучены спектры *п*-нитродиэтиланилина.

Частота нитрогруппы в бензольном растворе этого соединения состав-

* За единицу принята 0,01 интегральной интенсивности линии 313 $см^{-1}$ CCl_4 в асчете на эквимолекулярное соотношение, при возбуждении спектра линией ртути 358Å.

ляет 1318 $см^{-1}$ (коэффициент интенсивности 400 000 единиц), а в солянокислом растворе достигает 1354 $см^{-1}$ (коэффициент интенсивности около 100 единиц). Таким образом спектр комбинационного рассеяния солянокислого раствора сходен со спектром незамещенного нитробензола; то же самое можно сказать про спектр поглощения. Исчезновение характерных признаков влияния атома азота аминогруппы на спектры вещества свидетельствует здесь об образовании соли.

В спектре комбинационного рассеяния раствора *n*-нитродиэтиланилина в 99,5%-ной уксусной кислоте наблюдается линия 1311 $см^{-1}$, коэффициент интенсивности которой не ниже, чем у раствора в бензоле. В спектре поглощения интенсивная полоса в области 4000 Å существенно ослаблена (рис. 3).

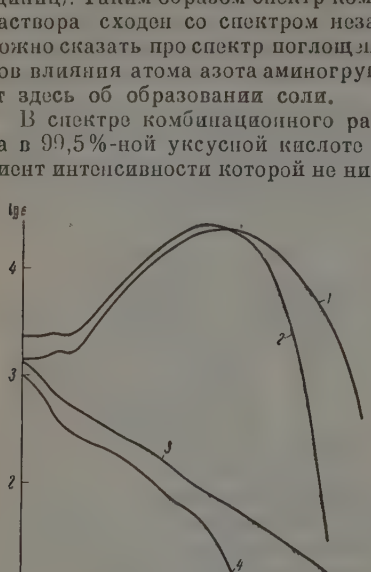


Рис. 3. Спектры поглощения растворов *n*-нитродиэтиланилина: *1* — в 99,5%-ной CH_3COOH; *2* — в бензоле; *3* — в смеси трихлоруксусная кислота+бензол; *4* — в водном растворе HCl

Так как *n*-нитродиэтиланилин является более слабым основанием, чем диметиланилин, то отсутствие признаков значительного солеобразования в системе *n*-нитродиэтиланилин + уксусная кислота не вызывает удивления.

При растворении *n*-нитродиэтиланилина в более сильной трихлоруксусной кислоте раман-линии нитрогруппы не удалось наблюдать даже при увеличении концентрации в 100 раз (очевидно, интенсивность линии нитрогруппы была здесь в сотни раз ниже, чем в растворах в уксусной кислоте); наблюдавшаяся в спектрах поглощения бензольного раствора интенсивная полоса в области 4000 Å при добавлении трихлоруксусной кислоты исчезла. Очевидно, в этой системе происходит практически полное солеобразование.

Следует заметить, что Л. Лукьяновой [3] удавалось в подобных условиях наблюдать в спектрах комбинационного рассеяния слабую линию нитрогруппы; она лежала в области 1310 $см^{-1}$ (линия основания, Et_2N—⬡—NO_2). Однако даже при переходе 99% основания в соль линия катионов, $Et_2\overset{+}{H}N$—⬡—NO_2, составляющих основную массу растворенного вещества, должна быть еще менее интенсивна, чем линия остающегося в растворе небольшого количества основания. Поэтому только по положению линии без определения интенсивности, нельзя было бы даже качественно решить вопрос о том, как далеко прошел процесс солеобразования.

Выводы

1. Изучены спектры комбинационного рассеяния и спектры поглощения растворов ароматических аминов в уксусной кислоте. Показано, что однозначная интерпретация данных об интенсивности раман-линий бензольного кольца в системе анилин + уксусная кислота затрудняется возможностью образования ацетанилида (наряду с образованием диссоциирующей на ионы соли и, возможно, комплексов с растворителем).

2. На основании исследования спектров комбинационного рассеяния и спектров поглощения растворов диметиланилина можно придти к выводу

в 100%-ной уксусной кислоте около 80—90% основания переходит в ь. В 80%-ной уксусной кислоте образуется большее количество соли. ктроскопические данные не исключают возможности образования комксов основания с растворителем.

3. В растворах *n*-нитродиэтиланилина в уксусной кислоте признаков чительного солеобразования не наблюдалось, а в растворах этого ве-ства в более сильной — трихлоруксусной кислоте (точнее, в бензольном твоpe трихлоруксусной кислоты) по крайней мере 99% основания переило в соль.

4. Установлены причины кажущихся противоречий между данными исдования спектров комбинационного рассеяния и спектров поглощения темы анилин + уксусная кислота, а также системы *n*-нитродиэтилани-ı + трихлоруксусная кислота.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, Ж. физ. химии, 25, 1475, 1951; А. Х. Халилов, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1952.
I. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Ж. физ. химии, 32, 915, 1958.
I. Лукьянова, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1955.

THE STUDY OF AROMATIC AMINE SOLUTIONS IN ORGANIC ACIDS

***P. P. Shorygin* and *Z. B. Alaune* (*Moscow*)**

Summary

The Raman and ultraviolet absorption spectra of aromatic amines in acetic acid ve been investigated. It has been shown that a unilateral interpretation of the data the intensity of the Raman lines of the benzene ring in the system aniline—acetic acid somewhat difficult due to the possibility of the acetaniline formation.

The spectra of dimethylaniline solutions show that in acetic acid the major part the dimethylaniline molecules accept a proton to form a salt. Moreover, the possiity of the formation of complexes with acetic acid is not excluded.

In solutions of paranitrodiethylaniline in acetic acid no signs of salt formation were erved but in the stronger trichloroacetic acid at least 99% of the base is converted o the salt.

The results allowed the corrections to be made in and the conclusions to be extended previous studies.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ТЕРМОХИМИЯ ИЗОТОПОВ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНОВОДОРОДА И СЕЛЕНИСТОГО ДЕЙТЕРИЯ

А. Ф. Капустинский и Р. Т. Каньковский

Термохимия селенистого водорода по сравнению с сероводородом из чена в значительно меньшей степени, хотя, вследствие резко возросше в последние годы значения селена и его соединений, она представля известный интерес.

Теплота образования H_2Se впервые исследовалась калориметрически Фабром [1 получившим при измерении теплот реакций взаимодействия селеноводорода с ра творами $FeCl_3$ и SeO_2 значения ΔH°, равные 18,5 и 19,8 *ккал*. Пересчет этих данны произведенный Россини с сотрудниками [2] на основе современных вспомогательн величин, привел к оценке в 20,5 *ккал*. Трудно судить о точности данной работы, п скольку ее автором не были указаны ни точность отсчета температуры, ни поправ на радиацию, ни аналитическая характеристика реагентов; тепловой эквивале системы не определялся, а использованный метод осаждения в калориметре веществ из раствора, как правило, ведет к существенным ошибкам. Значительно позднее Пел бон [3] и Ролла [4], основываясь на изучении равновесий термической диссоциац H_2Se и взаимодействия H_2Se с йодом, предложили для ΔH° H_2Se значения 19,0 16,9 *ккал*. Измерения же э. д. с. сульфидно-селенидных цепей, произведенн А. Ф. Капустинским, И. А. Маколкиным и Л. И. Кришталиком [5] при стандартн и близких к ней температурах, дали для теплоты образования H_2Se величину 18,7 *ккал*. Всем этим методам присущи недостатки косвенных способов исследовани и их результаты вряд ли могут быть признаны вполне достоверными.

Термохимия селенистого дейтерия вообще никем не изучалась и каки либо сведения о его теплоте образования полностью отсутствуют.

Таким образом, постановка данной работы представлялась весьма жел тельной.

Экспериментальная часть

Теплоты образования H_2Se и D_2Se рассчитывались из теплот сгорания гидрид в реакционной камере калориметра.

Методика работы и экспериментальная установка были совершенно идентич описанным в предыдущей статье. Селенистый водород получался гидролизом селени алюминия, синтезированного из чистого электролитического алюминия марки АО и селена. Использованный нами кристаллический селен трижды очищался раствор нием в концентрированной HNO_3 с последующим осаждением сернистым ангидрид в солянокислой среде. Его чистота по данным анализа превышала 99,99%. При сг рании H_2Se и D_2Se помимо воды образовывалась смесь SeO_2 и красного Se. После кал риметрического опыта вся реакционная камера (включая змеевик) несколько р промывалась бидестиллированной водой, которая затем фильтровалась. При эт SeO_2 растворялась, а элементарный Se практически полностью смывался со стен камеры и переносился на фильтр. Небольшое количество оставшегося на сте ках камеры Se растворялось в горячей концентрированной HNO_3 марки х. раствор выпаривался, остаток растворялся в нескольких *мл* воды и выпаривал вторично. Затем он обрабатывался химически чистой концентрированной HC после чего из раствора при 25—30° С сернистым ангидридом осаждался сел Для полноты осаждения раствор оставлялся на ночь, осадок фильтровался чер стеклянный фильтр № 4, на котором находилась основная часть Se, промывалс высушивался и взвешивался.

Раствор, содержащий SeO_2, выпаривался на водяной бане до небольшого объе и подкислялся HCl так, чтобы концентрация хлористого водорода превышала 30% Затем сернистым ангидридом из него осаждался Se, который через несколько час фильтровался, высушивался и взвешивался.

Таблица 1

Определение теплоты образования селенистого водорода

Определение эквивалента				Сжигание селенистого водорода									
					Сгорело H_2Se до Se		Сгорело H_2Se до SeO_2						
$\Delta t_{корр}$, °C	$\frac{\Sigma v}{\Delta t}$, %	Q, *кал*	H, *кал/град*	Всего сгорело H_2Se, *г*	*г*	%	*г*	%	$\Delta t_{корр}$, °C	$\frac{\Sigma v}{\Delta t}$, %	$Q_{корр}$, *кал*	$Q_{корр}$, *ккал/г-моль*	$\Delta H°_{298}$, *ккал/г-моль*
1,1500	1,35	661,98	575,63	0,4438	0,0929	20,93	0,3509	79,07	1,2663	2,67	711,46	129,81	18,05
1,0616	1,50	611,51	576,03	0,4501	0,1578	35,06	0,2923	64,94	1,2026	3,46	679,50	122,25	18,28
1,1783	1,59	673,07	571,23	0,4552	0,1294	28,43	0,3258	71,57	1,2712	3,36	707,67	125,89	18,26
1,1671	1,22	673,24	576,85	0,3912	0,0702	17,94	0,3210	82,06	1,1346	2,78	635,10	131,46	18,05
1,1637	1,36	666,27	572,54	0,4409	0,1338	30,35	0,3071	69,65	1,2301	3,30	679,71	124,84	18,27
1,1714	1,42	675,13	576,34	0,3964	0,0966	24,37	0,2998	75,63	1,1165	3,18	626,77	128,04	18,17
1,1609	1,31	662,19	570,41	0,4411	0,1439	32,62	0,2972	67,38	1,2129	3,04	672,83	123,52	18,20
1,1415	1,49	658,90	577,22	0,4345	0,1020	23,48	0,3325	76,52	1,2243	3,01	689,22	128,45	18,09
1,2170	0,62	694,70	570,83	0,3286	0,0787	23,95	0,2499	76,05	0,9354	4,80	520,33	128,22	18,13
1,1832	1,34	680,87	575,45	0,4057	0,1041	25,66	0,3016	74,34	1,1376	2,51	637,64	127,27	18,12
0,9701	1,66	553,95	571,02	0,4033	0,0917	22,74	0,3116	77,26	1,1576	5,41	641,70	128,84	18,08
1,3283	1,27	760,30	572,39	0,3519	0,1179	33,50	0,2340	66,50	0,9620	5,93	534,68	123,04	18,21

Среднее 18,16

Таблица 2

Определение теплоты образования селенистого дейтерия

Определение эквивалента					Сжигание селенистого дейтерия								
					Сгорело D_2Se до Se		Сгорело D_2Se до SeO_2						
$\Delta t_{корр}$, °C	$\frac{\Sigma v}{\Delta t}$, %	Q, кал	H, кал/град	Всего сгорело D_2Se, г	г	%	г	%	$\Delta t_{корр}$, °C	$\frac{\Sigma v}{\Delta t}$, %	$Q_{корр}$, кал	$Q_{корр}$, ккал/г-моль	ΔH^0_{298}, ккал/г-моль
1,2217	0,93	699,86	572,86	0,4392	0,0730	16,62	0,3662	83,38	1,2791	3,06	712,74	134,68	18,44
1,2084	1,00	697,39	577,12	0,4237	0,1265	29,86	0,2972	70,14	1,1562	3,35	651,36	127,58	18,65
1,1690	1,28	666,98	570,56	0,4058	0,1561	38,47	0,2497	61,53	1,0738	3,19	600,46	122,80	18,62
1,1643	1,46	664,46	570,69	0,3852	0,0915	23,75	0,2937	76,25	1,0902	3,23	606,99	130,77	18,47
1,2426	0,97	699,58	576,93	0,4057	0,0856	21,10	0,3201	78,90	1,1500	2,87	646,93	132,34	18,57
1,1751	1,12	675,93	575,21	0,3079	0,1060	34,43	0,2019	65,57	0,8213	3,51	463,62	124,96	18,56
												Среднее	18,55

При помощи простых расчетов у
ходилось, какая часть сгоревших H
и D_2Se окислялась до Se и какая
SeO_2. Далее вносилась поправка на т
лоту взаимодействия образовавшихся
камере SeO_2 и воды и методом, ана
гичным использованному при работе
H_2S, вычислялась теплота образова
H_2Se и D_2Se. D_2Se получался гидро
зом Al_2Se_3 99,9%-ной D_2O; очищался
сжигался он так же, как и H_2Se.

Результаты экспериментов пр
ведены в табл. 1 и 2.

Отсюда

$$\Delta H^0_{298}\ H_2Se = 18{,}16 \pm 0{,}12\ (\pm 0{,}7\%)$$

и

$$\Delta H^0_{298}\ D_2Se = 18{,}55 \pm 0{,}11\ (\pm 0{,}6\%).$$

Также в полной аналогии с пр
дыдущей работой рассчитывали
свободные энергии образован
H_2Se и D_2Se и энергии связей H
Se и D — Se. Эти данные сведены
табл. 3.

В этом случае также предста
лялось очень интересным сравни
калориметрические данные со спе
троскопическими.

По Дадье и Энглеру [6] осно
ные частоты валентных колебан
H_2Se и D_2Se равны 2312 и 16
$см^{-1}$. Отсюда нулевые энерг
$\mathscr{E}_{0H_2Se} = 3{,}31$ *ккал*, $\mathscr{E}_{0D_2Se} = 2{,}38$ *кк*
и разность: энергия связи D
Se — энергия связи H — Se
= 0,93 *ккал*.

Использование спектроско
ческих данных Камерона, Сирса
Нильсена [7] приводит к несколь
ко иным оценкам:

$\mathscr{E}_{0H_2Se} = 3{,}23$ *ккал*, $\mathscr{E}_{0D_2Se} = 2{,}33$ *кк*
и разность: энергия связи D — Se
энергия связи H — Se = 0,90 *кк*

Полученная нами «термохим
ческая» разность энергий свя
D — Se и H — Se составляет ли
0,70 *ккал*.

Отличие «спектроскопическо
разности от «калориметрической»
0,20 *ккал*, как и в случае серо
дорода, значительно превыша
погрешность эксперимента. Хо
отсутствие до настоящего време
точных спектральных данных сил
но затрудняет тщательную прове
ку наших результатов по теплот
образования гидридов и дейте
дов серы и селена, их общая кр

ческая оценка вполне может быть воспроизведена уже сейчас. Из щей теории изотопии следует, что изотопный эффект должен проявиться в тем меньшей степени, чем меньше разница масс легкого и тяжего изотопов, входящих в молекулы сравниваемых однотипных соедине-

Таблица 3

Теплоты образования, свободные энергии образования H_2Se и D_2Se и энергии связей H — Se и D — Se

Вещество	ΔH°_{298}, *ккал*	ΔF°_{298}, *ккал*	Энергия связи, *ккал*
H_2Se	18,16	14,67	67,2
D_2Se	18,55	15,37	67,9

Таблица 4

Энергии связей H — X и D — X

Связь	H — O	D — O	H — S	D — S	H — Se	D — Se	H — Te
ергия связи, *ккал*	110,6	112,3	81,2	82,5	67,2	67,9	57,4

ий, или чем меньше будет влиять разница масс изотопов на массу молеулы в целом. Следовательно, этот эффект должен падать в ряду:

$$H_2O\,(D_2O) \rightarrow H_2S\,(D_2S) \rightarrow H_2Se\,(D_2Se),$$

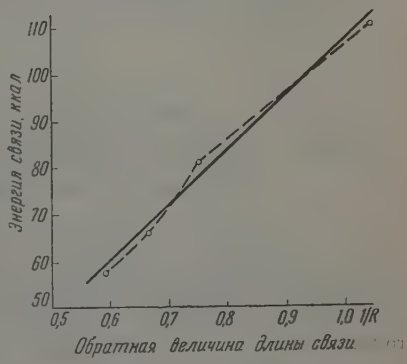
о имеет место на самом деле:

$$\Delta = \Delta H_{D_2X} - \Delta H_{H_2X} = 1{,}77\ ккал \rightarrow 0{,}77\ ккал \rightarrow 0{,}39\ ккал.$$

оспользовавшись термохимическими константами, содержащимися в одке России с соавторами, мы наряду с энергиями связей H — S, D — S, — Se и D — Se, рассчитали энергии язей H — O, D — O и H — Te.

Все величины близки к рекомендованным Райсом [8] и Лонгом [9], метно отличаясь от данных Ланльт-Бернштейна [10], Паулинга 1] и Коттрелла [12].

Так как до настоящего времени ергии связей оцениваются довольо грубо, мы считали опубликованые по H_2Te данные достаточно приемыми. Это дало возможность, льзуясь четырьмя точками, найти рафически линейную зависимость жду энергиями связей и величина-



и, обратными длинам соответствующих связей H—X (рисунок). Длины язей D — X известны лишь ориентировочно, что не позволило построить алогичный график для дейтеридов.

Несмотря на то что разброс точек около прямой незначителен и находится почти в пределах допустимых экспериментальных погрешностей, графика видно отсутствие строгой монотонности изменения свойств, , вероятно, обусловлено вторичной периодичностью.

Выводы

1. На основании измерений теплот сгорания селеноводорода и селени стого дейтерия в кислороде при постоянном давлении определены теплоты образования этих веществ:

$$H_{2\,(газ)} + Se_{(крист)} = H_2Se_{(газ)};\ \Delta H^0_{298} = 18{,}16\ ккал\ (\pm 0{,}7\%);$$

$$D_{2\,(газ)} + Se_{(крист)} = D_2Se_{(газ)};\ \Delta H^0_{298} = 18{,}55\ ккал\ (\pm 0{,}6\%).$$

2. Вычислены стандартные свободные энергии образования:

$$H_2Se,\ \Delta F^0_{298} = 14{,}67\ ккал,$$

$$D_2Se,\ \Delta F^0_{298} = 15{,}37\ ккал,$$

и энергии связей H — Se = 67,2 *ккал* и D — Se = 67,9 *ккал*.

3. Показано, что энергии связей H — X (где X = O, S, Se и Te) меня ются обратно пропорционально длинам этих связей.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
31.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Fabre, C. R., 103, 131, 1886; Ann. chim. phys., 6, 10, 472, 1887.
2. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Jaffe Selected values of chemical thermodynamic properties, National Bureau of Stan dards, Circular 500, Washington, 1952.
3. H. Pelabon, Ann. chim. phys., 7, 25, 365, 1902.
4. L. Rolla, Atti Acad. naz. Lincei, 21, 278, 1912.
5. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин, Л. И. Кристалин Журн. физ. химии, 21, 125, 1947.
6. A. Dadieu, W. Engler, Anz. Österr. Akad. Wiss. Wien, 23, 128, 193
7. D. Cameron, W. Sears, H. Nielsen, J. Chem. Phys., 7, 994, 193
8. О. Райс, Электронное строение и химическая связь, Москва, 1949.
9. L. Long, Quarterly, Rev., London., Chem. Soc., 7, 165, 1953.
10. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band. Atom- un Molekularphysik, Berlin, 1951.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, Москва, 1947.
12. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, Москва, 1956.

THE THERMOCHEMISTRY OF ISOTOPES

II. A STUDY OF THE HEATS OF FORMATION OF HYDROGEN AND DEUTERIUM SELENIDE

A. F. Kapustinskiĭ and *R. T. Kankovskiĭ* (*Moscow*)

Summary

Employing the same method that was used in the first report on the «thermochemist ry of isotopes» it has been found that the heats of formation of hydrogen selenide and deu terium selenide are equal to 18.2 and 18.6 *kcal* respectively and the bond energies of hyd rogen-selenium and deuterium-selenium to 67.2 and 67.9 *kcal*.

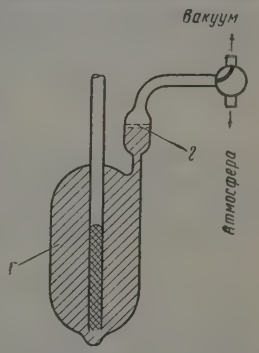
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 3

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

РЕЗЕРВУАР ДЛЯ МАНОМЕТРА МАК-ЛЕОДА

Д. П. Тимофеев

Для измерения малых давлений в вакуумных системах широко применяются мано-етры Мак-Леода. Одним из неудобств при работе с манометрами Мак-Леода является одъем ртути в манометр из резервуара во время откачки акуумной системы; напротив, при сообщении откачан-ой системы с атмосферой происходит обратное явле-ие — ртуть из манометра перетекает в резервуар и воз-ожно пробулькивание пузырьков газа через ртуть в ре-ервуаре. В обоих случаях не исключена возможность оломки прибора. Эти явления в особенности нежелатель-ы, если в вакуумной системе имеется не один, а несколь-о манометров Мак-Леода. Отмеченные недостатки могут ыть устранены при помощи следующего простого приспо-обления.



Резервуар манометра Мак-Леода: *1* — ртуть; *2* — пористая пластинка

В отросток резервуара впаивают пористую пластин-у, как показано на рисунке, проницаемую для воздуха не проницаемую для жидкой ртути. Для этой цели ригодна пористая пластинка из фильтра № 4, из кото-ой вырезается кружок диаметром приблизительно в ,4—1,5 *см*. При меньшем размере проницаемость пла-инки для воздуха недостаточна и подъем ртути про-сходит медленно.

При работе вначале создается разрежение в резер-уаре и ртуть поднимается до пластинки, как изобра-ено на рисунке. После этого может быть начата ткачка системы с любой скоростью. Обратная операция, т. е. впуск воздуха в систе-у, также протекает спокойно, так как движение ртути ограничивается пористой ластинкой.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4.XI.1958

MACLEOD MANOMETER RESERVOIR

D. P. Timofeev (Moscow)

Summary

The liability of mercury throw-over in a Macleod manometer during evacuation of e apparatus or introduction of air is eliminated by sealing in an outlet of the reser-ir a porous plate permeable to air and impermeable to mercury.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ДИСКУССИЯ

О СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

(По поводу письма С. В. Горбачева и С. Ф. Белевского [1])

З. Р. Грабовски

По Веберу и Вейсу [2] элементарный акт электронного механизма фотовосстано ления заключается в том, что в процессе поглощения кванта света возбужденны электрон освобождает низколежащий уровень; впоследствии этот уровень может пр нять электрон от восстановителя. Чем больше энергия поглощенного кванта, тем ни вакантный уровень * и тем легче протекает фотовосстановление.

С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский [1] нашли, что для ряда замещенных нитробен лов имеется линейное соотношение между энергией длинноволновой границы спект поглощения и потенциалом электровосстано ления (отрицательная величина последне является мерой энергии, необходимой д электровосстановления):

$$-E_{\text{восст}} = \text{const} - kh\nu.$$

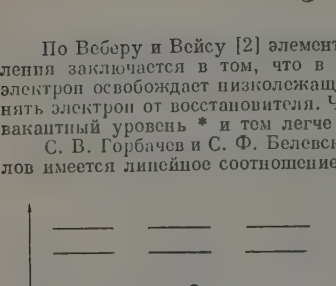


Рис. 1. Схематическое изображение процессов: *а* — фотовозбуждения квантом длинноволновой полосы поглощения; *б* — фотовосстановления; *в* — электровосстановления

Сравнивая механизм фото- и электровосстано ления, эти авторы пишут: «Очевидно, что ч больший квант поглощает молекула, тем ни опускается вакантный уровень и тем больше данной молекулы сродство к электрону. Мер сродства к электрону при электрохимическ восстановлении является величина потенциа восстановления... Отсюда ясно, что чем боль потенциал восстановления, тем меньше долж быть энергия поглощенного кванта, что наблюдается на опыте».

Автору, однако, кажется, что, вопреки мнен С. В. Горбачева и С. Ф. Белевского, это утв ждение вовсе не является ясным. Энергети ский уровень низколежащей вакантной орби определяет здесь электронное сродство возбу денного состояния, тогда как потенциал в становления является функцией реакционной способности молекулы в основ состоянии, в котором низшей вакантной орбите соответствует значительно больш энергия (рис. 1).

Интерпретируя соотношение (1), С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский игнориру существование многочисленных теоретических и экспериментальных работ, в котор разработан вопрос о соотношениях между энергией возбуждения и потенциалом в становления ароматических молекул. В последние годы, главным образом, на осн богатого опыта хорошо воспроизводимых полярографических исследований в э области обнаружены закономерности, позволяющие предвидеть поведение мно классов соединений.

Рассмотрим коротко главные результаты этих работ.

Неполярные сопряженные системы

Элементарный акт электровосстановления сложных сопряженных систем сво ся обычно к присоединению добавочного электрона к целой системе. Чем больше тема сопряженных π-связей в молекуле, тем больше обычно будет делокализо неспаренный электрон в возникающем радикале и тем меньше будет разница в ст

* А. Н. Теренин ([2] стр. 219) считает недоказанным допущение этих авторов о т что смещение вакантного уровня электрона равно по величине поглощенному ква света.

урах (т. е. в расположении атомов и длине связей) исходной системы и продукта реакции переноса электрона. Если в этой стадии для различных соединений $\Delta S \approx \text{const}$, то изменение электронного сродства может быть сравнено с изменением энергетического уровня низшей вакантной (разрыхляющей) молекулярной орбиты.

Макколл [3], а также другие авторы [4—6] нашли и объяснили линейное соотношение:

$$-E_{1/2} = \text{const} + E_{V_1}, \qquad (2)$$

между потенциалом полуволны полиеновых и ароматических углеводородов и энергией низшей незанятой молекулярной орбиты (V_1), рассчитанной теоретическим путем. То обстоятельство, что коэффициент наклона прямой, отвечающей выражению (2), равен единице, свидетельствует об обратимости электродной стадии процесса. Впоследствии обратимость была подтверждена опытом [7, 8].

Рис. 2. Схематическое изображение изменений уровня орбиты V_1 (пунктиром) и энергии возбуждения $h\nu$ в полосе поглощения $N \rightarrow V_1$ по мере увеличения сопряженной системы π-связей

На основе уравнения (2) был предсказан [9] характер соотношения между потенциалом полуволны и энергией кванта первой полосы поглощения, $N \rightarrow V_1$:

$$-E_{1/2} = \text{const} + \frac{1}{2} h\nu. \qquad (3)$$

Величина коэффициента наклона вытекает из приближенного равенства абсолютных величин энергий низшей разрыхляющей и высшей связывающей орбит, имеющих противоположные знаки (рис. 2). В свете этих представлений уже изучено поведение более ста ароматических углеводородов [9, 10]. Следует отметить, что рассматриваемая энергия возбуждения соответствует первой, так называемой «пара»-полосе поглощения (по терминологии Кляра [11]).

Влияние заместителей на потенциалы восстановления

Все восстанавливаемые на ртутном катоде органические соединения характеризуются наличием определенных функциональных групп, способных к восстановлению. Это, главным образом, такие группы, которые раньше, в теории красителей, назывались хромофорными. По-видимому, невозможно ожидать количественной связи между хромофорными свойствами этих групп и их способностью к электровосстановлению; в случае различных групп неодинаковым является механизм восстановления, а светопоглощение связано с разными электронными переходами. Однако сравнение влияния заместителей на поведение веществ оказалось вполне возможным в пределах серии соединений с данной активной группой. Наиболее подробно в этом отношении изучено поведение производных бензола, к реакциям *м*- и *п*-замещенных, для которых обычно применимо уравнение Гамметта [12, 13].

Полярографическое поведение этих соединений согласуется со следующим видоизменением уравнения Гаммета [13, 14]:

$$E_{1/2}^{XY} = E_{1/2}^{Y} + \rho_Y \sigma_X, \qquad (4)$$

где XY — заместители в бензольном кольце; Y — константа реакции восстановления группы Y в данных условиях опыта; σ_X — константа заместителя X (таблицы констант заместителей приведены в работе [13]).

Опыт показывает, что уравнение (4) применимо к самым различным типам восстанавливаемых соединений, например к таким, как замещенные стильбена [15, 13], бензофенона [16], бензальдегида [17, 14, 18], ацетофенона [17], нитробензола [19, 13, 14, 20], нитрозобензола [21], азобензола [14], йодбензола [22, 14], бензофенон-оксима [16], фенил-арсоновой кислоты [14] и др. Закономерность (4) соблюдается как в случае обратимых, так и необратимых электродных процессов, причем величина ρ_Y во всех исследованных случаях была положительной. Упрощенным объяснением этого является утверждение, что рост электронной плотности в восстанавливаемой группе затрудняет ее восстановление (правило электроотрицательностей Шиката и Бачи [23]).

Влияние заместителя на энергию возбуждения

Уравнение Гамметта оказалось в некоторой степени полезным также и в спектрохимии ароматических соединений.

Дауб и Ванденбельт [24] обнаружили связь между величиной $\Delta\sigma = \sigma_п - \sigma_м$ [25] и длиной волны полосы, тождественной с «пара»-полосой поглощения [11].

Из статистического сопоставления имеющихся спектральных данных, выполнен ного автором, следует, что энергии возбуждения в этой полосе лучше всего могут быт представлены в виде функции констант заместителя $\sigma_п$ или $\sigma_п^*$ по Гамметту. В случа монозамещенных бензолов:

$$h\nu_X = h\nu_0 + \rho_\nu |\sigma_X|, \quad (5)$$

в случае же *п*-двухзамещенных:

$$h\nu_{XY} = h\nu_0 + \rho_\nu \{|\sigma_X| + |\sigma_Y|\}, \quad (6)$$

где ρ_ν — константа, равная приблизительно — 1,45 eV.

Уравнения (5) и (6) справедливы только при соблюдении условия, что σ_X и σ имеют противоположные знаки, и что рассматриваемые заместители имеют электрон акцепторные или донорные свойства, т. е. могут участвовать в мезомерном перенос се зарядов π-электронной системы бен зольного кольца:

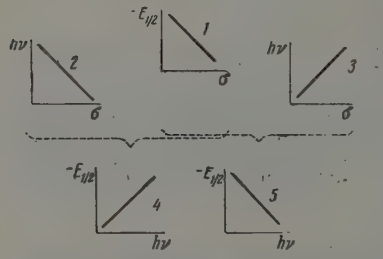
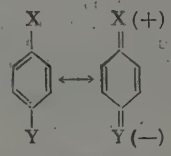


Рис. 3. Схематическое изображение основных альтернативных соотношений между потенциалом восстановления и энергией возбуждения ароматических молекул: *1* — $E_{1/2} = f(\sigma)$ по уравнению (4); *2,3* — $h\nu = f(\sigma)$ по уравнению (8) и в случае нитрозобензолов [26], соответственно; *4,5* — $E_{1/2} = f(h\nu)$ по уравнениям (9) и (10), соответственно



Заместители, не удовлетворяющие эти условиям, почти не влияют на энерги возбуждения, как если бы их констант равнялась нулю (например, $-NH_3^+$ ил $-N(CH_3)_3^+$).

Так как способностью восстанавл ваться обладают главным образом элек трон-акцепторные функциональные групп Y ($\sigma_Y > 0$), то для восстанавливаемы соединений, имеющих электрон-донорн заместители X($\sigma_X < 0$):

$$h\nu_{XY} = h\nu_Y - \rho_\nu \sigma_X . \quad (7)$$

Из уравнений (4) и (8) получаем выражение:

$$-E_{1/2}^{XY} = -E_{1/2}^{Y} - \frac{\rho_Y}{\rho_\nu}(h\nu_Y - h\nu_{XY}) = \text{const} - kh\nu_{XY}, \quad (9)$$

тождественное с соотношением (1), найденным эмпирически С. В. Горбачевым и С. Ф. Белевским [1]. Согласие с опытом в работе [1] явилось следствием того, что перв длинноволновой полосой спектра поглощения нитробензолов является «пара»-поло и также того, что рассматривались только донорные заместители.

Необходимо отметить, что соотношение (9) справедливо только для некоторых з местителей [см. выше: условия применимости уравнения (6)] и лишь для определенн полос поглощения.

Существуют, однако, и такие соединения, в которых полярность заместителей оп зывает противоположное влияние на энергию возбуждения [в уравнении (8) $\rho_\nu > 0$ Это наблюдается, например, в случае полосы поглощения в красной области спект у замещенных нитрозобензолов [26]; из сопоставления результатов своих полярог фических и спектрофотометрических исследований этих соединений Голлек и Шин лер получили соотношение:

$$-E_{1/2}^{NO,X} = -E_{1/2}^{NO} + 0{,}85\,(h\nu_{NO,X} - h\nu_{NO}), \quad (10)$$

Таким образом на основе вышеизложенного, принимая во внимание ряд исклю ний, можно указать на два основных типа обсуждаемых соотношений, которые сх матически представлены на рис. 3.

Выводы

1. Вывод об аналогии между электро- и фотовосстановлением, сделанный С. Горбачевым и С. Ф. Белевским [1], необоснован.

2. Отмечено, что область исследований, которой посвящена работа [1], не являе ся новой; отдельные направления в ней довольно хорошо разработаны.

3. Показано, что на основе имеющихся закономерностей можно вывести соотношение (1) и предвидеть его ограничения.

4. Показано, что соотношения, связывающие энергию электровосстановления и энергию электронного возбуждения, могут принимать различный вид в зависимости от характера заместителей и электронного перехода.

Варшавский университет
Кафедра неорганической химии
Польша

Поступила
20.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский, Ж. физ. химии, 31, 1656, 1957.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей. Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1947, стр. 217.
3. A. Maccoll, Nature, 163, 178, 1949.
4. L. E. Lyons, Research, London, 2, 587, 1949; Nature, 166, 193, 1950.
5. A. Pullman, B. Pullman, G. Berthier, Bull. Soc. chim. France, 591, 1950; B. Pullman, A. Pullman, Les theories électroniques de la chimie organique, Masson & Cie, Paris, 1952, стр. 269.
6. G. J. Hoijtink J. van Schoeten, Recueil trav. chim., 71, 1089, 1952; 72, 903, 1953.
7. C. J. Hoijtink, J. van Schoeten, E. de Boer, W. Aalbersberg, Recueil trav. chim., 73, 355, 1954; G. J. Hoijtink, Recueil trav. chim., 73, 895, 1954.
8. G. J. Hoijtink, E. de Beer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Recueil trav. chim., 74, 277, 1955; 75, 487, 1956.
9. A. T. Watson, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., 18, 1305, 1950.
10. I. Bergman, Trans. Farday Soc., 50, 829, 1954; 62, 690, 1956.
11. E. Clar, Chem. Ber., 82, 495, 1949; E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polycyclische Systeme, II. Aufl. Springer Verlag, Berlin, 1952, стр. 25.
12. L. P. Hamett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Co., New York, 1940, стр. 186.
13. H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191, 1953.
14. P. Zuman, Chem. listy, 47, 1234, 1953; Collection Czechoslov. Chem. Communs, 19, 599, 1954; Chem. zvesti, 8, 939, 1934.
15. F. Goulden, F. L. Warren, Biochem. J., 42, 420, 1948.
16. R. Brockman, D. E. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2148, 1952.
17. F. S. Schultz, Iowa State Coll. J. Sci., 26, 250, 1952.
18. Z. R. Grabowski, Roszniki Chem., 28, 513, 1954; E. T. Bartel, Z. R. Grabowski, Prace Konferencji Polarograficznej, PWW, Warszawa, 1956, стр. 323
19. S. Koide, R. Matoyama, J. Electrochem. Soc. Japan, 20, 314, 1952.
20. J. Tirouflet, Bull. Soc. chim. France, 274, 1956.
21. L. Holleck, R. Schindler, Z. Electrochem., 60, 1138, 1956.
22. E. L. Colichman, S. K. Liu, J. Amer. Chem. Soc., 76, 913, 1954.
23. M. Shikata, I. Tachi, Collection Czechoslov. Chem. Communs, 10, 368, 1938.
24. L. Doub, J. M. Vandenbeit, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2715, 1947; 71, 2414, 1949; 77, 4535, 1955.
25. C. C. Price, Les mécanismes des réactions de la double liaison carbone — carbone, Dunod, Paris, 1951, стр. 24.
26. L. Holleck, R. Schindler, Z. Electrochem, 60, 1142, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

О СРОДСТВЕ МЕТАНА К ПРОТОНУ, ОПРЕДЕЛЕННОМ МЕТОДОМ ИОННОГО УДАРА

Ф. В. Ламп и Ф. Г. Филд

В недавнем сообщении Тальрозе и Франкевич [1] показали, как определить верх ние и нижние границы сродства насыщенных молекул к протону из исследовани реакций ионных молекул в ионизационной камере масс-спектрометра. Мы согласн с тем, что обнаруженная реакция может рассматриваться как термонейтральная ил экзотермическая, однако утверждение этих авторов, что «если не обнаружена реак ция, можно заключить, что она эндотермическая», по нашему мнению, неправильно Существуют и другие факторы, в результате которых она могла быть не обнаружен: Например, в сильно экзотермической реакции ион высокой энергии мог бы распасться так быстро, что он не мог бы быть обнаружен. Это, а не эндотермичность, могло бы я ляться причиной того, что ионы $C_2H_7^+$ и $C_3H_9^+$ в смесях этан—водород и пропан—водоро не были обнаружены [1].

Мы сообщили [2] ранее, что не могли найти никаких признаков образования ион CDH_4^+ в ионизированных смесях CD_4 и H_2 [2]. Тальрозе и Франкевич утверждают (бе представления каких-либо данных), что они обнаружили образование иона CH в ионизированных смесях CH_4— H_2. Вследствие этого мы считаем необходимым при вести здесь наши опытные данные. В табл. 1 мы приводим результаты опытов со сме сями CH_4— D_2, в которых давление CH_4 оставалось постоянным, а давление D_2 из менялось. Если бы ионы CH_4D^+ образовывались по одному или по обоим процесса (1) и (2):

$$D_2^+ + CH_4 \rightarrow CH_4D^+ + H; \quad (1)$$

$$CH_4^+ + D_2 \rightarrow CH_4D^+ + H, \quad (2)$$

то отношение пиков масс 18 и 16 (последний столбец) должно было бы увеличиться ли нейно с давлением D_2. Однако оно остается постоянным (в пределах точности опытов) указывая на то, что процессы (1) и (2) не происходят.

Таблица 1*

Давление		Масса 16 (деление шкалы)	Масса 18	$\frac{\text{Масса 18}}{\text{Масса 16}} \cdot 10^3$
CH_4, *мм*	D_2, *мм*			
1,2	1,2	54 000	70	1,30
1,2	3,6	56 500	73	1,29
0,9	6,7	53 000	75	1,58
1,0	9,5	58 000	75	1,29
1,1	12,9	64 000	66	0,94
0,8	16,7	48 500	69	1,42

* Все давления были измерены в резервуаре входной системы. Давление в ионизационной камере равнялось $23 \cdot 10^{-4}$ от давления в резервуаре.

В табл. 2 представлены результаты ряда опытов со смесями CH_4— D_2, в которы давление D_2 оставалось постоянным, а давление CH_4 изменялось. Если бы ион CH_4D образовался по процессам (1) или (2), то интенсивность пика иона массы 18 (с поправ кой на содержание $C^{13}H_5^+$) должна была бы увеличиться линейно с давлением CH_4

Это совершенно не соответствует действительности. Увеличение интенсивности пика иона массы 17 (с поправкой на содержание $C^{13}H_4^+$) указывает на то, что условия были таковы, что реакции ионных молекул были бы обнаружены, если бы они имели место.

Таблица 2

Давление		Исправленная масса 17 (деления шкалы)	Исправленная масса 18 (деления шкалы)
D_2, *мм*	CH_4, *мм*		
2,0	5,1	450	7
2,2	10,4	1890	3
2,3	15,4	3520	1

Наконец, в табл. 3 представлены результаты ряда опытов со смесями CD_4— H_2, в которых давление CD_4 оставалось равным постоянной величине 1,4±0,1 *мм*, а давление H_2 изменялось. Если бы образовался CD_4H^+ по одной или по обеим реакциям

$$H_2^+ + CD_4 \rightarrow CD_4H^+ + H; \quad (3)$$

$$CD_4^+ + H_2 \rightarrow CD_4H^+ + H, \quad (4)$$

то отношение интенсивностей пиков иона массы 21 к иону массы 20 должно было бы увеличиться линейно с давлением H_2. Последний столбец показывает, что этого нет. Хотя мы не можем объяснить отклонения отношения пиков масс 21 к массе 20 в чистом CD_4 от отвечающего природному содержанию изотопа C^{13}, но это никак не опровергает наших выводов, основанных на постоянстве этого отношения при увеличении давления H_2.

Таблица 3

Давление H_2, *мм*	Масса 20 (деления шкалы)	Масса 21 (деления шкалы)	$\frac{\text{Масса 21}}{\text{Масса 20}} \times 10^3$
0	59 000	530	8,99
0,8	60 500	540	8,92
3,0	69 000	615	8,91
4,9	78 000	705	9,04
5,6	78 500	705	8,98
8,5	93 000	840	9,04

Поэтому все наши данные заставляют нас сделать вывод, что процессы (1) — (4) не имеют места. Вероятно, то же самое заключение можно сделать и для аналогичных реакций с соединениями, содержащими только водород. Из всех наблюденных нами реакций, ведущих к образованию CH_5^+ или его изотопных аналогов с дейтерием, мы заключаем, что сродство метана к протону не ниже 113 *ккал/моль*. Если процессы (2) и (4) и их водородный аналог не обнаруживаются по энергетическим причинам, то можно высчитать, что сродство метана к протону не выше 114 *ккал/моль*. С другой стороны, процессы (1), (3) и их водородный аналог не могут быть энергетически запрещены потому, что это предположение ведет к величине сродства метана к протону не выше 61 *ккал/моль*; эта величина совершенно не согласуется с нашими выводами, основанными на наблюденных нами реакциях.

Фактически необнаруживаемость любой реакции не позволяет заключать о ее отсутствии; можно лишь установить верхнюю границу величины сечения реакции. Делая логичное предположение, что можно обнаружить систематические увеличения в пропорциях ионных токов, которые превышают вдвое разброс, вызванный непостоянством этих величин, можно установить следующие верхние границы сечений реакций:

$$Q_R(1) < 6{,}6 \cdot 10^{-17}\ см^2,$$
$$Q_R(1') < 5{,}2 \cdot 10^{-17}\ см^2,$$
$$Q_R(2) < 2{,}1 \cdot 10^{-17}\ см^2,$$
$$Q_R(2') < 1{,}6 \cdot 10^{-17}\ см^2.$$

Хумбл Ойл энд Рифайнинг Компани
Отделение научно-исследовательских
работ и усовершенствований
Бэйтаун, Техас

Поступила
19.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Talrose and E. L. Frankevitch, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2344, 1958.
2. F. W. Lampe and F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4244, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О НОВОМ МЕТОДЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

Г. М. Панченков, А. М. Толмачев и В. Б. Кондратова

В последнее время было опубликовано несколько работ [1—3], в которых, вопреки раннее существовавшей точке зрения, показано, что изотопы различных элементо имеют неодинаковые молярные объемы. Такие данные получены для изотопов водо рода [1], лития [2]; косвенные указания на различие в молярных объемах изотопо ртути приведены в работе [3].

В связи с этим представлялось интересным разработать метод разделения изото пов, основанный на различии их молярных объемов. Проще всего эта задача може быть решена с использованием так называемых соединений включения или «молеку лярных сит».

Ниже будут описаны полученные нами результаты при разделении изотопо кислорода с использованием захвата кислорода кристаллическим комплексным со единением кобальта.

Как показано в работе [4], *бис*-(N,N′-дисалицилалэтилендиамин)-μ-ак водикобальт, представляющий кристаллическое вещество, интенсивно поглощае кислород при температурах ниже 40° С обратимо выделяет его при нагревании д температур выше 60° С. В дальнейшем мы будем называть это соединение поглоти телем. Было установлено [4], что погло щение кислорода происходит внутримоле кулярно с образованием —О—О— мостик между двумя атомами кобальта. Поскольк расстояние между атомами кобальта молекуле поглотителя фиксировано, мож но ожидать, что пространственные затруд нения при поглощении кислорода буду проявляться в «отсеивающем действии» п отношению к изотопическим молекулам кислорода.

Разделение изотопов кислорода

№ опыта	Общий коэффициент разделения	Однократный коэффициент разделения α
1	1,140	1,030±0,004
2	1,139	1,028±0,004
3	—	1,032±0,02
4	1,130	1,024±0,004
5	1,130	1,024±0,004

Для проверки этого предположения нами проведены опыты по определени однократного коэффициента разделения α. Для большей точности определения прове дены пятикратные опыты: в специальные стеклянные баллоны, имеющие объемы 2000 1000, 500, 250 и 125 *мл*, помещались такие навески *бис*-(N,N′-дисалицилалэтилен диамин)-μ-акводикобальта, чтобы поглощалось соответственно 1000, 500, 250, 12 и 62,5 *мл* кислорода. В опытах № 1 и 2 кислород, оставшийся в первом баллоне посл насыщения поглотителя, перекачивался во второй баллон и т. д. Давление в каждо баллоне в процессе поглощения изменялось от ≈ 760 до ≈380 *мм* рт. ст. Из пятог баллона отбиралась проба для анализа.

В опыте № 3 из первого баллона был отобран для анализа как оставшийся посл насыщения *бис*-(N,N′-дисалицилалэтилендиамин)-μ-акводикобальта кислород, та и кислород, выделившийся при нагревании поглотителя, что позволило непосредствен но определить однократный коэффициент разделения α.

В опытах № 4 и 5 кислород, оставшийся в первом баллоне после насыщения по глотителя, откачивался, баллон нагревался до 80° С, и выделившийся кислород пере качивался во второй баллон и т. д. Из пятого баллона отбиралась проба для анализа Все опыты проведены при 20 ± 3° С. Результаты опытов представлены в таблице Расчет однократного коэффициента разделения α для опытов № 1 и 2, в которых осу ществлялось обогащение изотопическими молекулами $O^{16}O^{18}$, производился по фор муле [5] :

$$\alpha = \frac{1}{t - 1 + \sqrt[n]{\frac{x_0}{y_n}}}.$$

Для опытов № 4 и 5, в которых осуществлялось обогащение изотопическими молекулами $O^{16}O^{16}$, по формуле [5]:

$$\alpha = \frac{\sqrt[n]{\frac{x_0}{x_n}} - t}{1 - t},$$

где t — доля отбора, n — число операций, x_0 и x_n — молярные доли изотопических молекул $O^{16}O^{18}$ в исходной смеси и в отобранной фракции.

Таким образом, предложенный метод может дать хорошие результаты при разделении изотопов кислорода.

Предлагаемый принцип разделения изотопов может быть, по-видимому, распространен на разделение изотопов ряда других элементов как в газообразной, так и в жидкой фазе. Такие исследования проводятся нами в настоящее время.

Московский государственный университет им. Ломоносова

Поступила 3.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Grilly, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5307, 1951; E. C. Kerr, J. Amer. Chem. Soc., 74, 824, 1952.
2. D. D. Snyder, D. J. Montgomery, J. Chem. Phys., 27, 1033, 1957.
3. И. В. Богоявленский, В. Н. Григорьев, Н. С. Руденко, Д. П. Долгополов, Ж. техн. физики, 33, 581, 1957.
4. H. Diehl, C. C. Hach, G. C. Harrison, L. M. Ligget, T. S. Chao, Iowa State, Col. J. Sci., 21, 288, 1947.
5. Е. М. Кузнецова, А. В. Макаров и Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 32, 2641, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

РАДИАЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Л. И. Барсова и В. И. Дуженков

Влияние ионизирующих излучений на каталитическую активность твердых тел являлось предметом многих исследований [1, 2]. Однако до настоящего времени действие радиации не применялось в процессах приготовления катализаторов.

Нами изучено выделение металлической платины из растворов некоторых ее комплексных соединений действием потока быстрых электронов. Исследованы строение и каталитические свойства получаемых осадков.

В литературе не имеется данных о радиационно-химическом восстановлении соединений платины. В нашей работе источником излучения служил линейный ускоритель электронов на 1,5 MeV [3]. Опыты проводились в мембранной ячейке из стекла «пирекс». Мощность дозы, определенная ферросульфатным методом, составляла $1{,}5\cdot10^{18}$ eV/*см*^{3} *сек*. Ячейка термостатировалась.

Платинохлористоводородная кислота, а также ее водные растворы (0,1—1 *М*) не претерпевают видимых превращений до интегральных доз $2\cdot10^{23}$ eV/*см*^{3}, что, вероятно, обусловлено радиационной устойчивостью комплексного аниона $PtCl_6^{2-}$.

Предполагая, что гидроксильные комплексы платины будут менее устойчивы, мы подвергли облучению насыщенные растворы $Na_2[Pt(OH)_6]$ в 0,5—3*N* NaOH. Гексагидроксоплатинат натрия был приготовлен кипячением раствора $Na_2[PtCl_6]$ с избытком 2*N* NaOH на водяной бане до появления желтого осадка. Осадок отфильтровывался, промывался бидестиллатом при 0° С и высушивался на воздухе. Оказалось, что, начиная с дозы $5\cdot10^{21}$ eV/*см*^{3}, наблюдается выпадение желтого осадка, постепенно изменявшего под действием излучения свой цвет до металлически-серого. Рентгенографическое исследование * показало наличие в осадке кристаллической платины, а также частично невосстановленных соединений Pt^{4+}. Процесс выпадения твердой фазы сопровождался значительным газовыделением (O_2,H_2), превышающим газовыделение из растворов NaOH соответствующей концентрации [4].

Наиболее интересные результаты дало облучение насыщенных растворов $Na_2[Pt(OH)_xCl_{6-x}]$ в 2*N* NaOH. Указанные растворы получены взаимодействием $Na_2[PtCl_6]$ с 2*N* NaOH, взятым в недостатке от теоретического количества, требуемого для образования $Na_2[Pt(OH)_6]$. При дозе, равной $2\cdot10^{21}$ eV/*см*^{3}, выпадает черный осадок платины, причем размер частиц зависит от концентрации раствора и времени облучения. Газовыделение резко снижается. Рентгенографический анализ осадка обнаружил присутствие в нем только металлической платины. Восстановление до металла происходит практически полностью, что указывает на значительную восстановительную активность продуктов радиолиза воды по отношению к гексагидроксоплатинату или на способность последнего к восстановлению в результате прямого действия излучения.

Полученные осадки платины испытывались на каталитическую активность в реакции низкотемпературной гидрогенизации циклогексена. Измерения проводились в «утке» с водяной рубашкой для термостатирования. Число двусторонних качаний (250—300 в минуту) обеспечивало работу в кинетической области реакции. Подача электролитического водорода велась из усовершенствованного газометра системы Патрикеева. Катализатор, полученный при радиолизе комплексов платины, перед опытом промывался до нейтральной реакции бидестиллатом, затем спиртом и эфиром и высушивался на воздухе. Опыты проводились со следующими количествами веществ: катализатор — 0,004—0,007 *г*; циклогексен — 1,0—1,05 *г*; растворитель (96% этанол)—18 *мл*. Каталитическая активность определялась по средней скорости поглощения водорода, отнесенной к 0,1 *г* катализатора. В расчет принимались объемы (НТД), измеренные между 10 и 30 мин. опыта.

Активность образцов, приготовленных радиационно-химическим путем, сравнивалась с активностью платиновой черни, полученной обычным методом по Лёву. Найдено, что в первые дни после радиолиза активность катализатора в 15—20 раз больше, чем платиновой черни по Лёву (220 *мл/мин* по сравнению с 10—15 *мл/мин*).

---

* Рентгеновское исследование проведено Н. А. Шишаковым.

при 20,5° С). В дальнейшем активность образцов снижается (например, при 26° С от 250 *мл/мин* на 2-й день до 98 *мл/мин* на 17-й день после облучения). Однако она все же значительно превышает активность платинового катализатора, полученного обычным путем. Понижение каталитической активности в результате хранения образцов зависит, по-видимому, от уменьшения числа активных центров, возникших в решетке платины при ее облучении в момент образования осадка. Следует, однако, заметить, что активность образцов, полученных при температурах 10—18°, ниже, чем образцов с более высокой температурой опыта (45—50°).

Исследования радиационно-химической устойчивости комплексных соединений тяжелых металлов и методов получения катализаторов под действием излучения нами продолжаются.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

. G. J. Dienes, G. H. Vineyard, Radiation Effects in Solids, New York, 1957.
. E. J. Gibson, R. W. Clarke, T. A. Dorling, D. Pope, II International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, paper 63,
. П. Я. Глазунов, Г. Б. Радзиевский, Сб. «Действие излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 395.
. В. И. Дуженков, П. И. Долин, Сб. «Действие излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 7.

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ ЖУХОВИЦКИЙ

(К 50-летию со дня рождения)

В сентябре 1958 года исполнилось 50 лет со дня рождения проф. Александ Абрамовича Жуховицкого. Одновременно общественность отметила 28-летие е научно-педагогической деятельности.

В 1930 г., после окончания химического факультета Донского политехническо института, А. А. Жуховицкий поступил в аспирантуру Физико-химического инст тута им. Л. Я. Карпова, которую закончил в 1932 г.

С 1932 по 1948 г. А. А. Жуховицкий работал в том же институте, последователь занимая ряд должностей.

В 1948 г. он перешел в Московский институт стали, где работает и в настоящ время, заведуя кафедрой физической химии.

А. А. Жуховицкому принадлежит более 80 научных трудов. Многие из них заложи основу новых направлений и получили широкое развитие в трудах советских и зар бежных физико-химиков.

Научные исследования А. А. Жуховицкого в основном относятся к трем области физической химии: к области поверхностных явлений, к строению вещества и ква товой химии и к термодинамике и скоростям процессов в реальных растворах.

Ряд лет А. А. Жуховицкий работал над созданием теории реальных поверхностн растворов. Рассматривая условия равновесия между поверхностным раствором объемной фазой в духе учения об активности, он развил общую теорию поверхно ного натяжения и адсорбции из растворов. В частности, им были даны формул позволяющие вычислять поверхностное натяжение растворов из поверхностного н тяжения компонентов и их активностей в объемном растворе. Позднее эти форму получили полное подтверждение в большом числе исследований, охватывающ водные и неводные растворы и сплавы, и вошли во многие монографии и учебни

При решении практически важной проблемы динамики сорбции А. А. Жуховицк впервые применил к этой области методы теории массопередачи и совместно с сотр никами (Я. Забежинским и др.) дал исчерпывающий анализ случая, когда лимитиру щей стадией является внешняя диффузия. На основе развитых представлений им с местно с Тихоновым дано полное математическое решение задачи. Через несколь лет появились аналогичные исследования и за рубежом (Клотц, Гиншельвуд и д

К работам по динамике сорбции непосредственно примыкают исследования теории и практике хроматографии. На основе анализа роли термического факто в хроматографии А. А. Жуховицким с сотрудниками созданы новые варианты х матографического анализа. Эти исследования доведены до конструктивного зав щения и внедрения приборов в практику.

Работы А. А. Жуховицкого и А. Х. Брегера по поверхностному «сгущению» р личных свойств позволили рассчитать поверхностное натяжение металлов и пр сказать зависимость теплоемкости при низких температурах от величины удельн поверхности.

Квантово-химические исследования А. А. Жуховицкий начал еще под руководством Гайтлера. В опубликованной с ним работе даны расчеты сложных органических молекул и развит полуклассический метод определения энергии связи.

Среди других квантово-химических работ А. А. Жуховицкого отметим исследование, в котором дается новая формулировка принципа Паули, позволяющая свести задачу о движении многих электронов к задаче одноэлектронной.

В работе А. А. Жуховицкого по квантовой теории катализа была рассчитана разность энергии адсорбции начального и переходного состояний на ионной решетке. Рассмотрение этого вопроса для простейшей системы имело общее принципиальное значение для теории катализа.

На протяжении всей своей научной деятельности А. А. Жуховицкий направлял свою творческую энергию на наиболее актуальные проблемы физической химии. Естественно, что развитие ядерной физики и техники также побудило его к постановке ряда исследований, направленных к развитию соответствующей области физической химии.

Используя свойства радиоактивных индикаторов, А. А. Жуховицкий совместно с сотрудниками разработал ряд остроумных методов определения термодинамических и диффузионных характеристик твердых и жидких сплавов. Так, простыми и точными являются методы «тонкого» и «толстого» слоя, применяемые для определения коэффициентов диффузии и самодиффузии.

Метод «отпечатка» является экспрессным и сокращает время определения коэффициента диффузии в сотни раз.

Недавно опубликованный неизотермический метод позволяет в одном опыте получить температурную зависимость коэффициента диффузии.

Диффузионный метод и метод обмена, примененные в ряде исследований для определения парциальных упругостей паров и теплот образования твердых растворов, расширили область применения радиоактивных индикаторов. Разработанные методы позволили накопить большой экспериментальный материал и подойти к теоретическим обобщениям по ряду важных проблем теории реальных растворов.

Показано, что влияние состава на скорость диффузии во многих важных случаях определяется не термодинамическими свойствами сплава, а свойствами переходного состояния. На основе аналогии с электропроводностью дано количественное описание диффузии в неоднородной среде.

Большое теоретическое и практическое значение имеют недавно опубликованные работы А. А. Жуховицкого с сотрудниками по механизму реактивной диффузии. Теория, сформулированная на основании этих работ, охватывает многие явления, связанные с фазовыми превращениями.

Измерения термодинамической активности серы в жидком железе позволили развить теорию растворов металлоидов в металлах. Вместо упрощенной картины раствора внедрения, дана трактовка совмещенного раствора (внедрения и замещения), более соответствующая жидкому состоянию.

Свою большую научно-исследовательскую деятельность А. А. Жуховицкий успешно сочетает с педагогической. Он является блестящим лектором, пользующимся заслуженной любовью студентов. А. А. Жуховицкий посвящает много времени методической работе. Он ищет нетривиальные, возможно более строгие и в то же время более педагогичные пути изложения. Им создан ряд оригинальных выводов и методик изложения, которые вошли в учебники и используются многими лекторами. Его лекции по физической химии всегда отвечают ее современному уровню.

Являясь разносторонним ученым, творчески работающим в различных областях физической химии, А. А. Жуховицкий поддерживает постоянную связь со многими научными учреждениями, где в содружестве с ним работает большое число его учеников.

Следует пожелать А. А. Жуховицкому в дальнейшем столь же плодотворной научной и педагогической деятельности.

К. А. Гольберт, К. С. Пономарева

АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ КИСЕЛЕВ

(К 50-летию со дня рождения)

28 ноября 1958 г. исполнилось 50 лет со дня рождения доктора химических наук проф. Московского государственного университета Андрея Владимировича Киселева.

А. В. Киселев является крупным специалистом в области физической химии; его экспериментальные и теоретические работы посвящены, главным образом, изучению явлений адсорбции. Широкое развитие этих работ в организованной А. В. Киселевым в 1943 г. лаборатории адсорбции на химическом факультете МГУ идет по двум основным направлениям: 1) разработка методов исследования строения высокодисперсных тел и применение их к изучению ряда важнейших адсорбентов и катализаторов и 2) исследование зависимости адсорбции и энергии адсорбционных сил от химической природы поверхности адсорбентов и их структуры и от свойств адсорбируемых веществ.

Разработанный А. В. Киселевым адсорбционно-структурный метод исследования позволил создать рациональную классификацию структурных типов адсорбентов.

Теоретическое изучение термодинамики адсорбционных процессов, проводимое А. В. Киселевым, впервые объединило в единую систему термодинамические исследования адсорбции газов, паров, чистых жидкостей и растворов на поверхностях твердых тел и жидкостей. Переход к абсолютным величинам адсорбции и энергии адсорбции, отнесенным к единице поверхности адсорбента, дал возможность охватить единой точкой зрения результаты исследований адсорбции на кристаллах и пористых телах. Найденное увеличение адсорбционного потенциала при сужении пор имеет большое теоретическое значение, так как знак и величина возмущающего действия противоположных стенок тонких пор позволяют судить о природе адсорбционных сил.

На основании обширного экспериментального материала А. В. Киселевым была развита теория корпускулярного строения, которая связала структуру ксерогелей с их генезисом.

Недавно А. В. Киселев методом квазихимических равновесий вывел общее уравнение изотермы адсорбции, учитывающее наряду с взаимодействием адсорбат — адсорбент также и взаимодействие между молекулами адсорбата, и показал, что этим уравнением можно удовлетворительно описать все известные случаи адсорбции на адсорбентах с однородной поверхностью.

Большое место в работах А. В. Киселева занимают исследования энергии адсорбционных сил. Наряду с дальнейшим развитием экспериментальных работ в этом направлении, в последнее время А. В. Киселев с сотрудниками проводит также теоретические расчеты энергии адсорбционных сил и энтропии адсорбции, которые открывают путь к теоретическому расчету констант адсорбционного равновесия, и таким образом, к теоретическому расчету изотерм адсорбции. Эти работы перспективны, так как приближают возможность предсказания адсорбционных свойств на основании лишь физико-химических свойств адсорбента и адсорбата.

В связи с необходимостью ускоренного развития химической промышленности в СССР и создания новых материалов принципиальное значение имеют работы

. В. Киселева по химическому модифицированию поверхности адсорбентов. Химическое модифицирование поверхности позволяет резко менять свойства адсорбентов открывает широкие возможности получения новых адсорбентов-наполнителей полимеров с заданными свойствами.

Исследования, проводимые под руководством А. В. Киселева, охватывают широкий круг явлений адсорбции на различных адсорбентах. Результаты этих работ публикованы в многочисленных статьях (около 150) и освещались в различных докладах как в Советском Союзе, так и за границей.

Наряду с теоретической ценностью, работы А. В. Киселева имеют и прикладное значение и с успехом используются в нефтяной, резиновой и других отраслях промышленности.

Много труда А. В. Киселев уделяет подготовке кадров, он много лет читает специальный курс лекций по адсорбции и руководит работами студентов-дипломантов, аспирантов и докторантов.

Научную и педагогическую деятельность А. В. Киселев сочетает с большой научно-организационной работой. По его инициативе и при его активном участии был организован ряд всесоюзных конференций: по адсорбции в 1949 г., по методам химического исследования высокодисперсных и пористых тел в 1951 г., по химии поверхностных соединений в 1955 г. Эти конференции вызывали большой интерес и проходили весьма успешно. А. В. Киселев редактировал труды конференций 1949 и 1955 гг., вышедшие отдельными сборниками.

Большую организационную и общественную работу А. В. Киселев провел в период строительства новых зданий Московского университета, возглавляя Центральную комиссию по строительству и оборудованию, а затем Научно-технический совет МГУ и Художественную комиссию.

За свою плодотворную работу А. В. Киселев награжден орденом Трудового Красного Знамени, двумя медалями и многочисленными благодарностями. Научные работы А. В. Киселева были удостоены первой премии им. М. В. Ломоносова, второй премии им. Д. И. Менделеева и премии Президиума Академии наук СССР.

Я. И. Герасимов, К. Д. Щербакова

СОДЕРЖАНИЕ

Направить все усилия советских физико-химиков на создание материально-технической базы коммунизма 5
В. Ю. Урбах. К вопросу о критическом состоянии при переходах жидкость—газ 5
Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко. Влияние изоамилового спирта на критические явления в системе триэтиламин — вода 5
Н. Д. Соколов. Об энергии сопряжения 5
Б. А. Поспелов. Вязкость двойных свинцовосиликатных, свинцово-боратных и свинцовофосфатных стекол в интервале температур размягчения и отжига 5
Б. А. Поспелов. Вязкость некоторых стекол в интервале температур размягчения — отжига. III 5
Я. Ф. Меженный. О зависимости λ_0 от η и D среды 5
А. В. Токарев и С. С. Спасский. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами. II 5
А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота. I 5
А. В. Командин и А. К. Бонецкая. Плотности и молярные объемы некоторых органических соединений в широком интервале температур . . 5
Е. Е. Никитин. О нарушении теплового равновесного распределения при термической диссоциации двухатомных молекул 5
А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин. Исследование общего и парциальных давлений пара компонентов тройного расслаивающегося раствора триэтиламин—фенол—вода при 15° и 35°С 5
П. Г. Синицын. Обмен ионов бария и водорода на пермутитах 5
А. А. Тагер и О. Попова. Влияние молекулярного веса стеклообразных полимеров на плотность упаковки их цепей. III. 5
Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин и В. И. Лебедев. Исследование по термодинамике твердых растворов золота с серебром и медью. II. 5
В. А Загорученко. Уравнения состояния для пропана, изобутана и неопентана 6
Н. Д. Томашов и Р. М. Альтовский. Исследование механизма электрохимической коррозии титана. I. 6
Р. В. Кучер. Действие стеарата кобальта и озона при жидкофазном и эмульсионном окислении кумола 6
Л. С. Александрова, С. Ю. Елович и К. В. Чмутов. Динамика сорбции ионов на катионитах разных типов. I 6
Г. В. Сакович. К вопросу о температурной зависимости скорости полиморфных превращений аммиачной селитры 6
Н. С. Ениколопян. Об изменении порядка реакции с температурой при окислении углеводородов 6
В. В. Ястребов и Н. И. Кобозев. Физико-химия концентрированного озона. IV. 6
Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина и Г. Л. Слонимский. О механо-химических явлениях в полимерах. II 6
Я. З. Казавчинский и В. А. Загорученко. Уравнения состояния и термодинамические свойства пропилена 6
В. С. Россихин и Н. А. Нестерко. Измерение тока насыщения во внешнем конусе чистого и солесодержащих пламен 6
К. М. Горбунова и К. П. Лебедева. Влияние поверхностноактивных веществ на форму кристаллов и текстуру осадков цинка 6
Н. Н. Грацианский и Н. А. Богачева. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов методом радиоактивных изотопов. Система In—Pb 6
Э. А. Гюннер. Уравнение плотности двойных водных растворов 6
Л. С. Сапиро. Влияние поверхностей раздела на интенсивность и степень дегазации жидкости под вакуумом 6
С. Г. Майрановский. О форме полярографических волн при каталитическом выделении водорода с обратимой электрохимической стадией . 6

Ю. П. Райзер. Образование окислов азота в ударной волне при сильном взрыве в воздухе 700
В. Н. Цветков и О. В. Каллистов. Светорассеяние и вязкость растворов фракций полипаратретичнобутилфенилметакрилата в ацетоне . . 710
П. П. Шорыгин и З. Б. Алауне. Исследование растворов ароматических аминов в органических кислотах 717
А. Ф. Капустинский и Р. Т. Каньковский. Термохимия изотопов. II 722

Методы и техника физико-химического исследования

Ц. П. Тимофеев. Резервуар для манометра Мак-Леода 727

Дискуссия

З. Р. Грабовски. О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул . . 728
Ф. В. Ламп и Ф. Г. Филд. О сродстве метана к протону, определенном методом ионного удара 732

Письма в редакцию

Г. М. Панченков, А. М. Толмачев и В. Б. Кондратова. О новом методе разделения изотопов 734
А. А. Баландин, Викт. И. Спицын., Л. И. Барсова и В. И. Дуженков. Радиационный метод получения платинового катализатора 736

Хроника

К. А. Гольберт и К. С. Пономарева. Александр Абрамович Жуховицкий (к 50-летию со дня рождения) 738
Я. И. Герасимов и К. Д. Щербакова. Андрей Владимирович Киселев (к 50-летию со дня рождения) 740

CONTENTS

All efforts of Physical Chemists shoud be directed to the building of the material and technical basis of communism 513
V. Yu. Urbach. On the Critical State in Liquid-Gas Transitions 515
E. L. Zorina and V. K. Semenchenko. The Effect of Isoamyl Alcohol on Critical Phenomena in the System Triethylamine — Water 523
N. D. Sokolov. On the Energy of Conjugation 534
B. A. Pospelov. The Viscosity of Double Lead Silicate, Lead Borate and Lead Phosphate Glasses in the Temperature Range of Softening and Annealing . 543
B. A. Pospelov. The Viscosity of Some Glasses in the Softening-Annealing Temperature Range. III 547
Ya. F. Mezhenny. On the dependence of λ_0 on η and D medium 550
A. V. Tokarev and S. S. Spasskiĭ. The Copolymerization of Unsaturated Polyesters and Vinyl Monomers. II. 554
A. M. Markevich, I. I. Tamm and Yu. N. Ryabinin. The Part Played by Annealing in the Synthesis of Nitrogen Oxide. I. 559
A. V. Komandin and A. K. Bonetskaya. The Density and Molar Volumes of Some Organic Compounds over a Broad Range of Temperatures 566
E. E. Nikitin. On the Violation of the Equilibrium Heat Distribution in the Thermal Dissociation of Diatomic Molecules 572
A. B. Storonkin and N. P. Markuzin. Investigation of the Total and Partial Vapor Pressures of the Separating Ternary Solution Triethylamine-Phenol-Water at 15 and 35°C 581
P. G. Sinitsyn. Exchange of Barium and Hydrogen Ions on Permutites . 589
A. A. Tager and O. Popova. The Effect of the Molecular Weight of Vitreous Polymers on the Chain Packing Density. III. Triacetylcellulose . . . 593
An. N. Nesmeyanov, L. A. Smakhtina and V. I. Lebedev. Studies on the Thermodynamics of Solid Solutions of Gold with Silver and Copper. II. 599
V. A. Zagoruchenko. The Equations of State for Propane, Isobutane and Neopentane 607
N. D. Tomashev and P. M. Al'tovskiĭ. Studies on the Mechanism of the Electrochemical Corrosion of Titanium. I. 610

R. V. Kucher. The Action of Cobalt Stearate and of Ozone in the Liquid Phase and Emulsion Oxidation of Cumene 61
L. S. Aleksandrova, S. Zu. Elovich and K. V. Chmutov. The Dynamics of Ionic Sorption on Various Types of Cation Exchangers . . . 62
G. V. Sakovich. On the Temperature Dependence of the Rate of Polymorphous Transitions in Ammonium Nitrate 63
N. S. Enikolopyan. On the Change of Reaction Order in the Oxidation of Hydrocarbons 64
V. V. Yastrebov and N. I. Lobozev. The Physical Chemistry of Concentrated Ozone. IV. 64
E. V. Restsova, B. G. Lipkina, G. L. Slonimskiĭ. Mechano-Chemical Phenomena in Polymers. II. 65
Ya. Z. Kazavchinskiĭ and V. A. Zagoruchenko. The Equation of State and Thermodynamic Properties of Propylene 66
V. S. Rossikhin, N. A. Nesterko. Measurement of the Saturation Current in the Outer Cone of Pure and Salt-Containing Flames 66
K. M. Gorbunova and K. P. Lebedeva. The Effect of Surface Active Substances on the Crystal Shape and Texture of Zinc Deposits. . . . 66
N. N. Gratzianskiĭ, N. A. Bogacheva. A Study of the Resistance to Corrosion of Solid Metallic Solutions with the Aid of the Radiotracer Method. The System Zn—Pb 67
E. A. Gyunner. An Equation for the Density of Binary Aqueous Solutions 68
L. S. Sapiro. The Effect of the Interphase on the Intensity and Degree of Degasification of a Liquid under Vacuum 68
S. G. Mairanovskiĭ. On the Shape of the Polarographic Wave in the Catalytic Evolution of Hydrogen with a Reversible Electrochemical Stage . . . 69
Yu. P. Raiser. The Formation of Nitrogen Oxides in the Shock Wave of a Strong Explosion in Air 70
V. N. Tsvetkov and O. V. Kallistov. The Light Scattering and Viscosity of Solutions of Polyparatertiarybutylphenilmethacrylate in Acetone 71
P. P. Shorygin and Z. B. Alaune. A Study of Aromatic Amine Solutions in Organic Acids 71
A. F. Kapustinskiĭ, R. T. Kan'kovskiĭ. The Thermochemistry of Isotopes. II. 72

Experimental Methods and Techniques

G. P. Timofeev. Macleod Manometer Reservoir 72

Discussion

Z. R. Grabovskiĭ. On the Relation between the Excitation Energy of Electrons and the Electroreduction of Aromatic Molecules 72
F. W. Lampe and F. G. Field. On the Proton Affinity of Methane by the Ion Impact Method 73

Communications to the Editor

G. M. Panchenkov, A. M. Tolmachev and V. B. Kondratova. A New Method of Isotope Separation 73
A. A. Balandin, Vict. I. Spitsyn, L. I. Barsova and V. I. Duzhenkov. Radiation Method for the Production of Platinum Catalysts 73

Miscellany

K. A. Gol'bert and K. S. Ponomareva. Alexander Abramovich Zhukhovitskiĭ (on his 50th Birthday Anniversary) 73
Ya. I. Gerasimov and K. D. Shcherbakova. Andrei Vladimirovich Kiselev (on his 50th Birthday Anniversary) 74

14

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В мае месяце выходит из печати сборник «Вопросы теории хромирования», издание Института химии и химической технологии Академии наук Литовской ССР, объемом до 10 печ. л., ценою до 6 руб.

Издание представляет собою труды совещания по вопросам теории механизма хромирования, состоявшегося 2—3 октября 1958 г. в г. Вильнюс.

Заказы на указанное издание направлять по адресу: Литовская ССР, г. Вильнюс, ул. Гарялио, 4, Торговому отделу Управления книжной торговли.

АН ЛИТОВСКОЙ ССР

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

С № 1, 1959 г. Редакция Журнала Физической химии изменяет порядок публикации статей в отделе писем в Редакцию и дискуссионных, соответственно решению ОХН Академии наук СССР, выписку из которого приводим ниже:

I. В целях срочной публикации наиболее крупных, принципиальных достижений науки, задержка опубликования которых может привести к ущербу в приоритете отечественной науки, ввести во всех журналах Отделения химических наук АН СССР раздел «Письма в редакцию».

Редакция журнала обязана публиковать статьи, направленные в раздел «Письма в редакцию», не позже 2-х месяцев со дня их поступления в редакцию.

Общий объем статьи для раздела «Письма в редакцию» не должен превышать 1800 знаков, включая формулы, таблицы и проч.

Редакция журнала не должна допускать опубликования в разделе «Письма в редакцию» работ, не имеющих крупного, принципиального значения. Ответ о принятии статьи к срочному опубликованию, либо отказ должен быть направлен автору в 3-х недельный срок.

Обязать членов Отделения в недельный срок давать отзыв на запрос редакции о целесообразности опубликования статьи в разделе «Письма в редакцию».

II. В целях своевременного опубликования критических замечаний, имеющих принципиальный характер, рекомендовать публикацию в химических журналах Академии наук (кроме журнала «Успехи химии») статей дискуссионного характера.

В журнале следует публиковать только одну критическую статью по поводу помещенной в данном журнале статьи, а также одно возражение автора критикуемой статьи. Дальнейшая же дискуссия может быть продолжена на соответствующем ученом совете. В случае необходимости по рекомендации ученого совета журнал публикует краткую информацию о результатах дискуссии.

27

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-01568 Подписано к печати 24/III 1958 Печ. л. 19,86+2 вкл. Уч.-изд. л. 21,8
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 1/4 Заказ 1335 Тираж 3350 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.